



UNIVERSITÄT POTSDAM

BACHELORARBEIT

Einfluss ultrakurzer Laserpulse auf die Schaltprozesse von Ferroelektrika

Autor:
Alexander VOGEL

Betreuer und Erstgutachter :
Prof. Dr. Matias BARGHEER

Zweitgutachter :
Dr. Thomas CORNELIUS

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Physik und Astronomie
22. September 2021

Kurzfassung

Die Materialklasse der Ferroelektrika besitzen außergewöhnliche Eigenschaften wie die Piezoelektrizität und Ferroelektrizität, welche sie für zukünftige Datenspeicherungsanwendungen interessant macht. Dies erkannte auch schon Dudley Allen Buck [1] im Jahre 1952 und schlug diese speziellen Materialien für den Einsatz in digitalen Speichern vor. Diese Speicher sind heutzutage als FeRAM (engl. „Ferroelectric Random Access Memory“) bekannt. Die Vorteile sind zum einen, im Gegensatz zu herkömmlichen RAM aus Halbleitern, dass keine Energie nötig ist um die gespeicherten Informationen zu erhalten, da die gespeicherte Polarisation permanent ist. Zum anderen sind FeRAMs, im Gegensatz zu magnetischen Datenträgern, unempfindlich gegen magnetische Felder. Vor dem Hintergrund immer größer werdender Datenmengen die Computersystem verarbeiten müssen ist es wichtig schnell und vor allem andauernd auf einem Speichermedium schreiben zu können. Für ferroelektrische Speicher bedeutet dies, dass sie schnell ihre binären Zustände ändern müssen, die durch die Polarisationsrichtung der einzelnen Datenzellen bestimmt wird. Bei der Speicherung von Daten müssen diese Datenzellen also möglichst effizient und schnell umpolarisiert werden können. Dazu ist es wichtig zu verstehen wie dieser Umpolarisations-Prozess abläuft und wie er beeinflusst werden kann. In dieser Arbeit wird daher untersucht, wie sich ultrakurze Laserpulse auf die Umpolarisation auswirken. Dazu wurde eine Probe aus Blei-Zirkonat-Titanat mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ (im weiteren nur noch als PZT bezeichnet) untersucht. Diese Probe wurde in einem speziell dafür entwickelten Probenhalter platziert und kontaktiert. Mit einem Lasersystem, welches Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Pulslänge von ca. 150 fs erzeugt, und einem Signalgenerator, welcher die Probe mit speziellen Spannungs-Pulssequenzen versorgt, wurde die PZT-Probe zu unterschiedlichen Zeiten mit und ohne extern angelegtes elektrisches Feld optisch angeregt. Die anliegende Spannung und der geflossene Strom, die aus der Änderung der Oberflächenladung der Probe resultiert und Rückschlüsse auf den Polarisationszustand des Ferroelektrikums zulassen, wurden gemessen. Diese Arbeit besteht aus insgesamt drei Telexperimenten, die jeweils unterschiedliche Arten der Einflussnahme des Lasers untersuchen. Im ersten Experiment wurde untersucht, wie sich die Probe hinsichtlich thermischer Einflüsse des Lasers verhält. Dazu wurde die Probe polarisiert und dann ohne Feld durch den Laser optisch angeregt, so dass die gemessene elektrische Antwort der Probe Rückschlüsse auf einen vorhandenen pyroelektrischen Effekt erlaubt. Die Probenalterung, also den Verlust der Maximalpolarisation wurde anschließend aus Charakterisierungsmessungen der Probe vor und nach den Experimenten quantitativ ermittelt. Um den Einfluss des Lasers während der ferroelektrischen Schaltdynamik zu beobachten wurde im zweiten Experiment die Probe zu verschiedenen Zeiten innerhalb eines („sub-coercive field“) Pulses durch den Laser optisch angeregt. Im dritten Experiment wurde dann der Einfluss des Laserpulses auf unterschiedlich hohe Schaltpulse untersucht: Hierzu wird die Probe zuerst mit einem Spannungspuls polarisiert, um einen eindeutigen Polarisationszustand herzustellen. Nun wurde während eines zweiten Pulses untersucht, wie sich der gemessene Strom durch die optische Anregung bei einem festen Zeitpunkt ändert. Es zeigt sich, dass der Laserpuls, durch Erhitzung des ferroelektrischen Materials, einen pyroelektrischen Effekt auslöst. Es wird zudem dargestellt, dass die Nukleationsdynamik besonders durch eine optische Anregung, die zu einem sehr frühen Zeitpunkt des Polarisationsprozesses stattfindet, beeinflusst werden kann und es wird gezeigt, dass mit einer optischen Anregung nach dem eigentlichen Schaltprozess vor allem die Polarisation erhöht werden kann.

Danksagung

Zunächst möchte ich Matias Bargheer danken, der es mir ermöglicht hat dieses Projekt in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen und mich während zahlreicher Gespräche mit konstruktiver Kritik und Anregungen unterstützte. Dann danke ich Matthias Rösle für die Betreuung, Hilfe bei der Einarbeitung in das Experiment und anregenden Diskussionen zur generellen Thematik dieser Arbeit. Zudem möchte ich mich noch bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die unzähligen Unterhaltungen, gemeinsamen Kaffees/Mittagessen und jeglicher Unterstützung bedanken. Jeder hatte stets ein offenes Ohr für Fragen ob von physikalischer Natur oder auch jeglicher anderer Thematik. Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei allen meinen Freunden und meiner Familie bedanken, dafür dass es sie gibt und mich immer unterstützen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Eigenschaften von Ferroelektrika	3
2.1.1	Dielektrizität	3
2.1.2	Piezoelektrizität	4
2.1.3	Pyroelektrizität	5
2.2	Struktur von PZT – perowskitische Einheitszelle	6
2.3	Domänen und Domänenwachstum	7
2.4	Charakterisierung von Ferroelektrika	8
2.4.1	Allgemeine Polarisation - Feld Hysteresekurven	8
2.4.2	Ferroelektrische Hysteresekurve	9
2.5	Thermodynamisches Potential von ferroelektrischen Perowskiten	10
2.6	Erzeugung einer Schallwelle	13
3	Experimenteller Aufbau und Methode	15
3.1	Ermittlung der Kontaktelektrodengrößen	15
3.2	Probenaufbau und Bestimmung der Schichtdicke	16
3.3	Mechanischer Aufbau des Probenhalters	17
3.4	Optischer Aufbau	18
3.5	Elektrischer Messaufbau	19
3.5.1	Klassischer Sawyer-Tower	19
3.5.2	Modifizierter Sawyer-Tower	20
3.5.3	Detaillierter elektrischer Aufbau	21
3.6	Messung der elektrischen Daten	22
3.7	Charakterisierung der Probenkontakte und Korrektur der Hysterese	22
4	Messergebnisse und Diskussion	25
4.1	Einfluss des Lasers auf das polarisierte Ferroelektrikum	25
4.2	Abschätzung zur Alterung der Probe	31
4.3	Zeitabhängigkeit innerhalb eines Spannungspulses	32
4.4	Spannungsabhängiger Einfluss des Laserpulses auf die Ladung	36
4.5	Vergleich charakteristischer Zeitkonstanten	40
5	Fazit und Ausblick	43
	Literaturverzeichnis	V

1 Einleitung

Die elektrische Polarisation ist eine physikalische Größe aus der Elektrodynamik, die die Stärke von Dipolmomenten kennzeichnet. Im allgemeinen wird ein Dipolmoment durch elektrische Ladungen unterschiedlichen Vorzeichens erzeugt, die sich an verschiedenen Orten befinden. Je weiter diese beiden Ladungen voneinander entfernt sind und je größer ihre elektrische Ladung desto größer ist ihre potentielle Energie [2]. Materialien die sich durch ein elektrisches Feld polarisieren lassen heißen Dielektrika und sind nicht elektrisch leitend, da freie Ladungsträger den Einfluss des elektrischen Feldes quasi instantan, durch ein gleich großes entgegengesetztes elektrisches Feld, ausgleichen würden. Ferroelektrika stellen, mit ihrer speziellen Symmetrie der Einheitszelle, eine kleine Untergruppe der Dielektrika dar. Diese speziellen Ionenkristalle besitzen, unterhalb einer kritischen Temperatur (Curie-Temperatur), zwei Potentialmulden. Die stabilen Zustände dieser Potentialmulden befinden sich nicht bei einer Polarisation von $P = 0$ sondern bei $\pm P > 0$. Sodass ohne äußere Einwirkung eine spontane Polarisation entweder in $+P$ oder $-P$ entsteht. Mithilfe eines externen elektrischen Feldes ist es möglich zwischen diesen beiden stabilen Zuständen zu wechseln und somit die Polarisation dauerhaft umzukehren. Das elektrische Feld das nötig ist um eine einzelne Einheitszelle umzupolarisieren hängt hauptsächlich von der Temperatur ab, aber ist weitestgehend konstant [3]. Bei einem Kristall, der aus vielen Einheitszellen besteht, wird das Schaltverhalten aber durchaus dadurch kompliziert, dass der Kristall aus Bereichen (sogenannten Domänen) unterschiedlich ausgerichteter Einheitszellen mit Polarisation $+P$ neben Bereichen negativer Polarisation $-P$ befinden. Diese Bereiche werden durch Domänenwände getrennt, die eine wichtige Rolle für die Umpolarisation von Ferroelektrika spielen. Es gibt mehrere phänomenologische Beschreibungen dieses Umpolarisations-Verhaltens in Ferroelektrika [4, 5, 6]. Erst Zhdanov [7] hat die Kolmogorov-Methode [8] zum Kristallwachstum in Metallen auf ferroelektrische Umschaltvorgänge angewandt und Ishibashi [9] dies in einer modifizierten Form benutzt um Umschaltprozesse in Ferroelektrika zu modellieren und zu beschreiben.

Mit den Experimenten in dieser Arbeit soll deshalb untersucht werden welchen Einfluss ein ultrakurzer Laserpuls auf diesen Umpolarisierungsprozess hat. Dieser erhitzt das Material nicht nur auf ultrakurzen Zeitskalen sondern kann zusätzlich noch eine bipolare longitudinale Schallwelle erzeugen, die während ihrer Propagation durch das Material die durchlaufenen Einheitszellen zunächst staucht und danach streckt. Das beeinflusst das thermodynamische Potential, was sich letztendlich auch auf das Verhalten der Schaltdynamik auswirken kann. In dieser Arbeit wird die zeitliche Veränderung der Oberflächenladung der ferroelektrischen Probe untersucht, da diese sich während der Umpolarisation ändert und mit durch den geflossenen und gemessenen elektrischen Strom bestimmt werden kann. Dazu wird die ferroelektrische Probe durch verschiedene Pulssequenzen umpolarisiert und zusätzlich wird ein Laserpuls auf die Probe geleitet und gleichzeitig die elektrische Antwort der Probe auf die optische Anregung gemessen. Der gemessene Strom erlaubt dann den Einfluss des Laserpulses auf die Polarisationsdynamik zu quantifizieren.

2 Grundlagen

2.1 Eigenschaften von Ferroelektrika

In dieser Arbeit wird das ferroelektrische Material $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ untersucht. Wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist, ist jedes Ferroelektrikum sowohl pyroelektrisch, piezoelektrisch als auch dielektrisch. Bevor ab Kapitel 2.2 die Grundlagen der Ferroelektrizität erläutert werden, wird im Folgenden daher zuerst auf diese drei physikalischen Eigenschaften eingegangen.

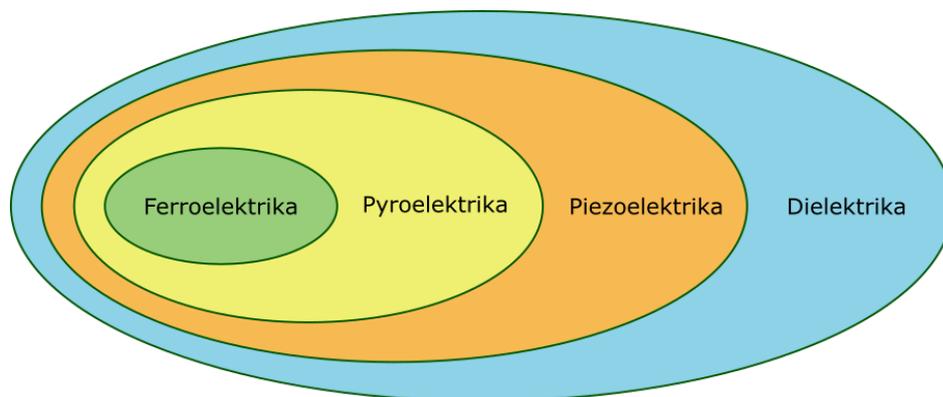


Abbildung 2.1: Hierarchie dielektrischer Materialien in Bezug auf Ferroelektrika. Ferroelektrika sind ein Spezialfall von Pyroelektrika, welche wiederum ein Spezialfall von Piezoelektrika sind und sich alle in die Klasse der Dielektrika einordnen lassen. [10]
Quelle: [10], S. 2 - Auf deutsch übersetzt.

2.1.1 Dielektrizität

Die Dielektrizität beschreibt die Ausbildung bzw. Ausrichtung von Dipolen bei der Einwirkung äußerer elektrischer Felder auf nichtleitende elektrische Materialien. Diese Dipole können durch die Verschiebung der unterschiedlich geladenen Elektronenhüllen und Atomkerne gegeneinander entstehen, dies wird auch Verschiebungspolarisation genannt. Es gibt aber auch die sogenannte Orientierungspolarisation, bei der sich Moleküle mit permanentem Dipolmoment (z.B. H_2O) im elektrischen Feld ausrichten und so eine Nettopolarisation stattfindet. Für kleine Auslenkungen (Verschiebungspolarisation) bzw. kleine Änderungen der Orientierung der Dipole (Orientierungspolarisation) ist die zurücktreibende Kraft proportional zur Auslenkung. Dadurch ist die Polarisation auch proportional zum angelegten elektrischen Feld und der Strom proportional zur zeitlichen Spannungsänderung, dieser Zusammenhang wird später auch nochmal in Abbildung 2.6 illustriert. Dieser Zusammenhang lässt sich aus der fundamentalen Gleichung für die Ladung des Kondensators herleiten, wobei Q die Ladung, C die Kapazität und U die Spannung ist: [2]

$$Q = C \cdot U \quad (2.1)$$

Ein zeitliches Ableiten ergibt

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d(C \cdot U)}{dt}. \quad (2.2)$$

Bei konstanter Kapazität C erhält man:

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt}. \quad (2.3)$$

Die zeitliche Ableitung der Ladung ist der Strom I und es ergibt sich

$$I = C \frac{dU}{dt}. \quad (2.4)$$

Zusätzlich gibt es aber noch eine besondere Art der Verschiebungspolarisation in Ionen-Kristallen, die durch ihre spezielle Gitterstruktur und Symmetrie der Einheitszelle eine Polarisation ermöglichen, die in keinem linearen Zusammenhang zum äußeren elektrischen Feld steht. Dieses Verhalten wird man später, im weiteren Verlauf dieser Arbeit, noch unter der Bezeichnung Polarisationshysterese kennenlernen und beschreibt eine charakteristische Eigenschaft von Ferroelektrika.

2.1.2 Piezoelektrizität

Eine Untergruppe von Dielektrika sind die sogenannten Piezoelektrika. Durch äußeren mechanischen Druck verformen sich diese Kristalle, wodurch sich die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte gegeneinander verschieben und dadurch Dipole entstehen, dies wird in Abbildung 2.2 veranschaulicht. Diese so entstandenen Polarisation wirkt sich auf die Oberflächenladung aus welche wiederum in einer elektrischen Spannung resultiert. Dabei ist der daraus resultierende Strom proportional zur zeitlichen Änderung der Polarisation, also steht in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Kompression/Expansion des Gitters und ändert somit bei Expansion auf eine vorherige Kompression sein Vorzeichen. [11]

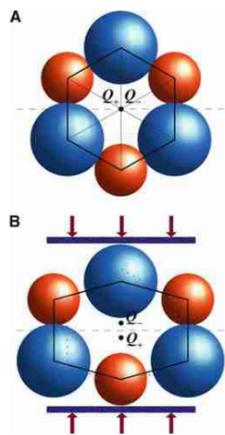


Abbildung 2.2: Piezoelektrizität am Beispiel einer Strukturzelle des Quarz. A) Zelle ohne äußere Kraft B) Die Zelle unter äußerem Druck. Dies führt zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte innerhalb der Einheitszelle und somit zu einem Dipolmoment.

Quelle: [11], S. 158

2.1.3 Pyroelektrizität

Wie man in Abbildung 2.3 sehen kann, ist die Polarisation abhängig von der Temperatur T . Daraus folgt, dass eine Änderung der Temperatur dT auch eine Änderung der Polarisation dP mit sich bringt.

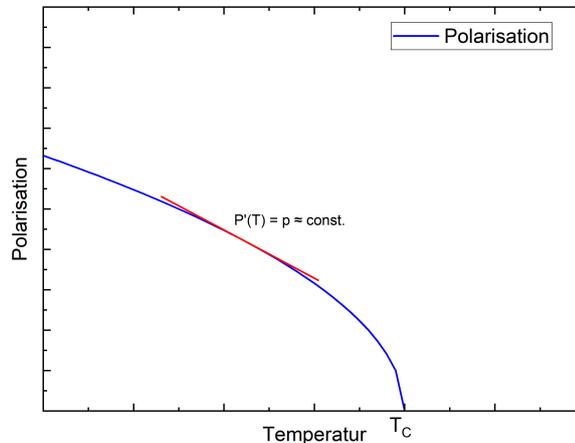


Abbildung 2.3: Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur. Bei der Curie Temperatur (T_C) verschwindet die spontane Polarisation. Im Bereich für viel kleineren Temperaturen als T_C und für relativ kleine Änderungen der Temperatur ist der Zusammenhang zwischen der Polarisation und der Temperatur nahezu proportional. Die Steigung dieser Geraden wird als pyroelektrischer Koeffizient definiert und ist materialspezifisch.

Da die Polarisation direkt mit der Ladung verknüpft ist und die zeitliche Änderung dt der Ladung der elektrische Strom ist, ergibt sich für diesen: [12]

$$\frac{dP}{dT} = P'(T)$$

Die Polarisation ist die Ladung Q pro Fläche $A \Rightarrow dP = dQ/dA$:

$$\Leftrightarrow \frac{dQ}{dA \cdot dT} = P'(T)$$

Multipliziere mit $dA \cdot dT$:

$$\Leftrightarrow dQ = dA \cdot P'(T) dT$$

Ein zeitliches Ableiten ergibt:

$$\Rightarrow \frac{dQ}{dt} = dA \cdot P'(T) \frac{dT}{dt}$$

Bei konstanter Fläche wird dA zu A :

$$\Rightarrow \frac{dQ}{dt} = A \cdot P'(T) \frac{dT}{dt}$$

Da die zeitliche Ableitung der Ladung den Strom ergibt folgt:

$$\Rightarrow I_p = A \cdot P'(T) \frac{dT}{dt}$$

Für kleine ΔT und für Temperaturen weit unterhalb von der Curie Temperatur (T_C) kann man $P'(T)$ als Materialspezifische Konstante p annehmen.

$$\Rightarrow I_p = A \cdot p \frac{dT}{dt} \quad (2.5)$$

Dabei ist I_p der pyroelektrische Strom, A die Oberfläche des pyroelektrischen Materials, Q die elektrische Ladung, p der pyroelektrische Koeffizient und T die Temperatur. [10]

2.2 Struktur von PZT – perowskitische Einheitszelle

Ferroelektrische Materialien erhalten ihre Eigenschaft zu spontanen und permanenten Polarisation durch ihre Symmetrie der Einheitszelle. In dieser Arbeit werden Materialien mit der verbreiteten Perowskitstruktur untersucht. Diese zeichnet sich durch eine hohe chemische Variabilität aus, die auch die Ursache für die verschiedenen physikalischen Eigenschaften ist, die in dieser Struktur gefunden werden: Ferroelektrizität, (Anti-)Ferromagnetismus, Supraleitung, aber auch Orbitale Ordnung bzw. Spindichtewellen, die die Grundlage für diese faszinierende Phänomen bilden. Die chemische Zusammensetzung vieler Materialien mit Perowskitstruktur ist ABO_3 , wobei im Falle der symmetrischen kubischen Einheitszelle die Eckatome durch die A-Kationen besetzt werden, das Zentralatom das B-Kation und auf den Flächen die Sauerstoff-Anionen sitzen. Die Perowskitstruktur ist stabil für verschiedene Radien der Ionen, das heißt, durch verschieden große Ionen kann die Einheitszelle verzerrt werden, was die Ursache für die in dieser Arbeit beobachteten Ferroelektrizität ist. [13]

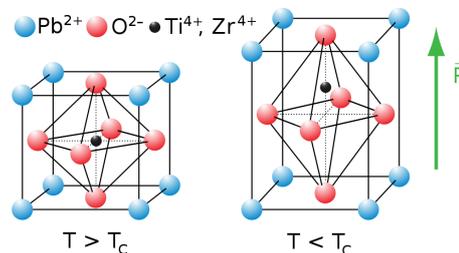


Abbildung 2.4: Links zu sehen ist eine perowskitische PZT Einheitszelle bei einer Temperatur, die über der Curie-Temperatur liegt. Die rechte Darstellung ist hingegen die Einheitszelle bei einer Temperatur, die kleiner als die Curie-Temperatur ist. Das Zentral-Kation ist dort aus dem Zentrum verschoben und die Einheitszelle dadurch polarisiert.
Quelle: [14]

Oberhalb der Curie-Temperatur ist die Einheitszelle kubisch und nur noch paraelektrisch (linke Einheitszelle in Abbildung 2.4), das Zentralatom (B-Kation) befindet sich dann auch genau im Zentrum und eine spontane und permanente Polarisation findet nicht statt. Unterhalb der Curie-Temperatur wird das Material dann ferroelektrisch, dadurch ist der kubische Zustand nur noch metastabil (siehe Kapitel 2.5) wodurch die Einheitszelle tetragonal verzerrt (rechte Einheitszelle in Abbildung 2.4) wird und sich das zentrale B-Kation aus dem Zentrum, entlang der Längsachse des Tetraeders verschiebt. Aus der Ladungsverschiebung die durch die Verschiebung des Kations folgt ergibt sich ein Dipolmoment aus dem eine Polarisation resultiert. [13]

Dabei reicht allein eine perowskitische Einheitszelle aber nicht aus um das ferroelektrische Verhalten zu begründen. Oktaedrische-Rotationen können die Ferroelektrizität unterdrücken. Wobei das Verhältnis, der sogenannte Toleranzfaktor t , der Bindungslängen R zwischen A-Kation und Sauerstoff (R_{A-O}) und B-Kation und Sauerstoff (R_{B-O}) eine wichtige Rolle spielt: [15]

$$t = \frac{R_{A-O}}{\sqrt{2}(R_{B-O})} \quad (2.6)$$

Für $t < 1$ unterdrücken oktaedrischen Rotationen das Ferroelektrische Verhalten wohingegen für $t \sim 1$ keine oktaedrischen Rotationen auftreten die die Ferroelektrizität unterdrücken. [15]

2.3 Domänen und Domänenwachstum

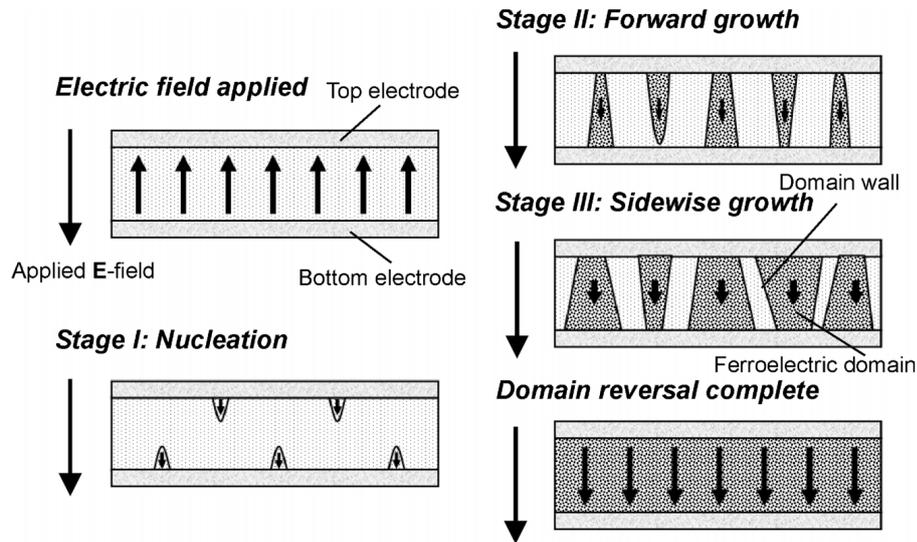


Abbildung 2.5: Ganz oben links, ist die Probe mit unterer Elektrode, oberer Elektrode und dem Ferroelektrikum dazwischen abgebildet, das Ferroelektrikum ist vollständig entgegen der Feldrichtung polarisiert. Dann folgt Stufe 1 mit der Darstellung der Keimbildung an der unteren und oberen Elektrode. In Stufe II wachsen die (Keim)Domänen in Feldrichtung zwischen den Elektroden. In Stufe III fangen die Domänen an sich Seitwärts auszubreiten bis dann, wie im letzten Bild zu sehen, alle Domänen umpolarisiert worden. [16]
Quelle: [16], S. 2

Aufgrund der tetragonalen Einheitszelle, die die typischen perowskitischen Ferroelektrika aufweisen, kann die Polarisation wie schon in Kapitel 2.2 angedeutet, nur entlang von zwei ausgezeichneten kristallographischen Achsen zeigen. Dadurch würden sich ohne Kompensation sehr große elektrische Streufelder entwickeln. Analog zu ferromagnetischen Domänen, kann das Streufeld durch die Ausbildung von Domänen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung verringert werden. Als Domänen werden Bereiche innerhalb eines Festkörpers bezeichnet, die eine homogene Eigenschaft aufweisen. Das kann zum Beispiel die Polarisation, die Magnetisierung, aber auch der Brechungsindex oder die kristallographische Ausrichtung sein. Oft sind diese Phänomene auch gekoppelt, so kommt es vor, dass die kristallographische Ausrichtung mit dem beobachteten Brechungsindex zusammenhängt. Dies muss aber nicht zwangsläufig der Fall sein. Domänen sind durch Bereiche getrennt, die Domänengrenzen oder Domänenwände genannt werden. Diese Bereiche haben je nach ihrer physikalischen Ursache unterschiedliche Eigenschaften. In Ferromagnetika sind diese Bereiche zum Beispiel mehrere 10 nm breit wohingegen in Ferroelektrika diese Grenzen nur einige wenige nm breit sind. Auch können die Domänenwände eine geordnete Struktur zeigen oder auch ungeordnet sein. [3] Bei der Umpolarisation von Ferroelektrika spielen Domänen eine sehr wichtige Rolle. Damit sich keine allzu großen Streufelder außerhalb des Ferroelektrikums bilden, ist es energetisch günstiger, mehrere kleine Domänen mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung zu bilden. Doch muss dazu die Energie zur Bildung von den Domänenwänden aufgebracht werden. Bei der Umpolarisation ändert sich die Domänenstruktur innerhalb des Ferroelektrikums. Man kann dabei mindestens 2 Stufen unterscheiden: 1. Die Domänennukleation, also die Bildung von Keimen, die als Ursprung für neue Domänen dienen können und 2. das Domänenwachstum, währenddessen die neu gebildeten Domänen wachsen. Zuerst soll der Keimbildungsprozess kurz angesprochen werden. Wird ein Ferroelektrikum durch das Anlegen eines externen Feldes umgepolt, bilden sich vor allem an den Grenzflächen neue Domänen (siehe Abbildung 2.5 links unten), aber auch im

Inneren des Ferroelektrikums. Dabei bilden sich die Domänen bevorzugt an Defektstellen, zum Beispiel an Versetzungen oder auch Fehlstellen. Nach einer initialen Bildungsphase beginnen diese Domänen zu wachsen, also ihr Volumen nimmt zu und gleichzeitig verringert sich das Volumen der Domänen mit der vorher vorherrschenden Polarisationsrichtung. Dabei wachsen die Domänen zuerst bevorzugt parallel zur Richtung des externen Feldes (Abbildung 2.5 rechts oben) und erst in einem weiteren Schritt auch in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung (Abbildung 2.5 rechts, Mitte). Dieser Vorgang läuft so lange ab, bis nur noch bevorzugt Domänen mit Polarisationsrichtung parallel zum externen Feld existieren (Abbildung 2.5 rechts unten). Ist dieser Prozess abgeschlossen, ist auch die Umpolarisation abgeschlossen. [16]

2.4 Charakterisierung von Ferroelektrika

2.4.1 Allgemeine Polarisation - Feld Hysteresekurven

Für eine P-E Messung wird die Polarisation ($P = \frac{Q}{A}$) als Funktion der extern angelegten Spannung geplottet. Beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes an ein Ferroelektrikum, das sich zwischen zwei metallischen Elektroden befindet, wird dieses polarisiert. Der elektrische Schaltkreis ist in Bild 3.7 gezeigt. Bei der (Um-)Polarisation fließt ein elektrischer Strom, analog zum Laden eines Kondensators. Da die geflossene Ladung $Q(t)$ durch das Integral des Stromes $\int I(t) dt$ gegeben ist, kann durch die Messung des Stromes während der Polarisation des Ferroelektrikums die geflossene Ladung und somit auch die Polarisation $P(t)$ bestimmt werden. In Abbildung 2.6 sind die Zusammenhänge zwischen Strom und elektrischem Feld und zwischen Polarisation und elektrischem Feld für fundamentale elektrische Bauteile und für ein Ferroelektrikum dargestellt.

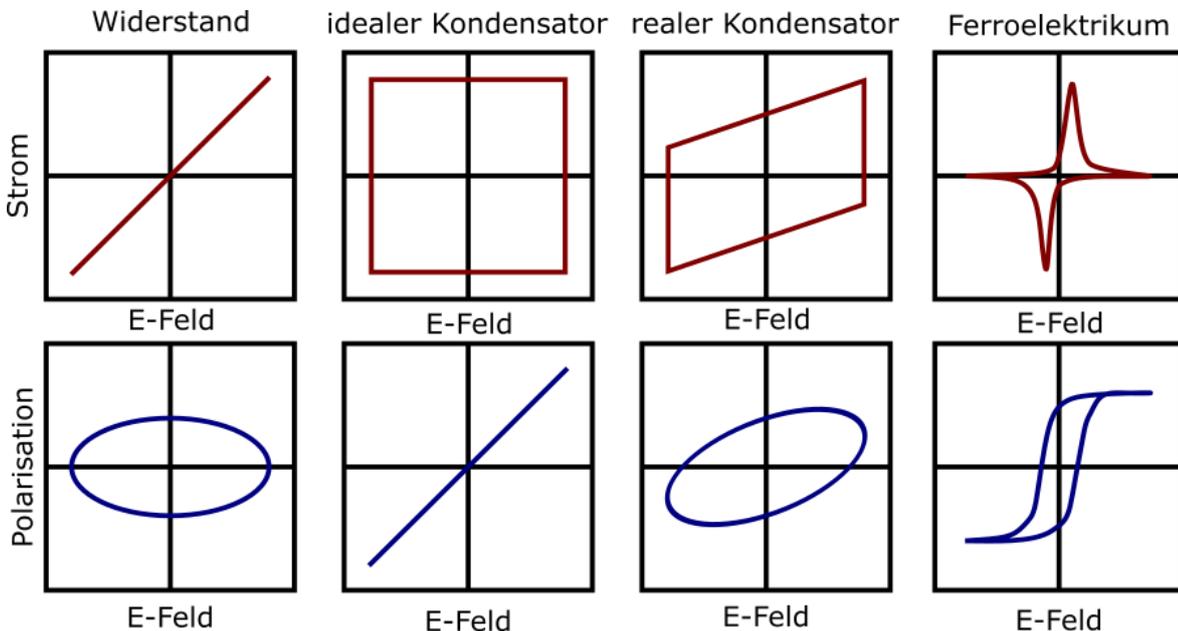


Abbildung 2.6: Die Strom-E-Feld und die Polarisations-E-Feld Kurven je für einen idealen Widerstand, einen idealen Kondensator, einen realen Kondensator und ein ideales Ferroelektrikum. [17]
Quelle: Eigene Darstellung angelehnt an [17], 2020, S.2

Der Zusammenhang zwischen Strom I_R und Spannung U für einen elektrischen Widerstand R ergibt sich aus dem ohmschen Gesetz:

$$I_R = \frac{U}{R}$$

Und der für einen idealen Kondensator (linear dielektrisch) gemäß Gleichung 2.4:

$$I_C = C \frac{dU}{dt}. \quad (2.7)$$

Aus der Summe ergibt sich die Spannungsabhängigkeit des Stroms eines realen Kondensators:

$$I_{C_{real}} = I_R + I_C = \frac{U}{R} + C \frac{dU}{dt}. \quad (2.8)$$

Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 3.7 genutzt, um den gemessenen Strom zu korrigieren, damit man die eigentliche Hysterese des ferroelektrischen Materials erhält ohne dass diese durch Anteile des realen Kondensators verfälscht wird. Damit ist es dann möglich das Koerzitivfeld genau zu bestimmen.

2.4.2 Ferroelektrische Hysteresekurve

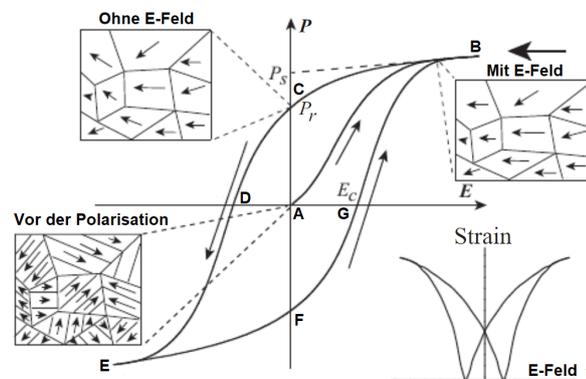


Abbildung 2.7: Polarisationshysterese (Polarisations-E-Feld Kurve) eines ferroelektrischen Materials: Vor der Polarisation (A) ohne E-Feld; Bei der Sättigungspolarisation (B und E) ist das E-Feld und die Polarisation maximal; Die remanente Polarisation (C und F) ohne E-Feld; Beim Koerzitivfeld (D und G) verschwindet die Nettopolarisation. Daneben befindet sich die Spannung-E-Feld Kurve die dem E-Feld die dazugehörige mechanische Spannung zuordnet. [18]

Quelle: [18], S. 3 - Beschriftung geändert und übersetzt.

Wird ein ferroelektrisches Material zwischen zwei Kondensatorplatten gebracht, die zum Beispiel durch auf die Probe aufgebrachte metallische Elektroden realisiert werden können, kann die Polarisation der Probe als Funktion des angelegten elektrischen Feldes untersucht werden. Zu Beginn ohne externes Feld ist $P \approx 0$, das heißt, die Probe ist unpolarisiert. Dieser Zustand ergibt sich aus der zufälligen Ausrichtung der Dipole in der Probe, sodass sich in der Summe nach außen eine Polarisation von Null ergibt. Dabei ordnen sich die Dipole, wie auch in dem Bild (bezeichnet mit „Vor der Polarisation“) in Abbildung 2.7 skizziert, in Bereiche mit gleicher Ausrichtung der Dipole an. Diese Bereiche werden Domänen genannt. Zwischen Bereichen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Polarisation bestehen trennende Bereiche, die sogenannten Domänenwände oder -grenzen. Auf die Eigenschaften und die Bildung von Domänen und Domänenwänden wurde genauer in Kapitel 2.3 eingegangen. Wird nun das externe Feld erhöht, erhöht sich dabei auch die Polarisation der Probe wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Dabei bewegt man sich von Punkt A zu B entlang der sogenannten Neukurve (engl., „virgin curve“). Beim Punkt B erreicht die Probe die maximale Polarisation, die sogenannte Sättigungspolarisation P_s . Das bedeutet, dass auch bei höherer Spannung sich die Polarisation nicht weiter erhöht (sie ist „gesättigt“), was bedeutet, dass alle elektrischen

Dipole in Feldrichtung ausgerichtet sind. Dieses Verhalten ist analog zu einer Magnetisierungs-Hysterese wie zum Beispiel in [2] gezeigt wird. Wird nun nach Erreichen des Punktes B das externe Feld reduziert bzw. abgeschaltet, erniedrigt sich die Polarisation der Probe bis die sogenannte Restpolarisation bzw. remanente Polarisation am Punkt C erreicht ist. Dazu können mehrere Mechanismen beitragen: Zum einen reduziert sich die parallele Ausrichtung der Dipole aufgrund des nun reduzierten externen Feldes zum Anderen kann sich auch die Verzerrung der Einheitszelle reduzieren, die durch die Kopplung von elektrischen Feld und Verzerrung gegeben ist. Außerdem können sich jetzt schon erste kleine Domänen mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung bilden. Wird nun das externe Feld mit entgegengesetzter Polarität erhöht, erreicht man den Punkt D, an dem die Probenpolarisation wieder verschwindet ($P = 0$). Die Spannung bei der dieser Punkt erreicht wird, wird Koerzitivfeld genannt. Das entspricht dem Fall, dass genau 50 % aller Dipole umpolarisiert wurden und somit gleich viele Dipole in der Probe in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Dabei bildet sich eine neue Domänenstruktur aus. Wird die Feldstärke in Richtung Punkt E weiter erhöht, bilden sich wie im Fall für die Positive Polarität des externen Feldes Domänen mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung, deren Volumen auf Kosten der anders orientierten Domänen zunimmt. Bei Punkt E wird wiederum die Sättigung der Polarisation erreicht, das bedeutet, dass keine weitere Zunahme der Probenpolarisation durch das Umklappen weiterer Domänen erreicht werden kann. Diese Abhängigkeit vom vorherigen Zustand der Probe bezeichnet man auch als Hysterese, wobei immer zu berücksichtigen ist, dass ein bestimmter Probenzustand auf verschiedenen Wegen erreicht werden kann.

2.5 Thermodynamisches Potential von ferroelektrischen Perowskiten

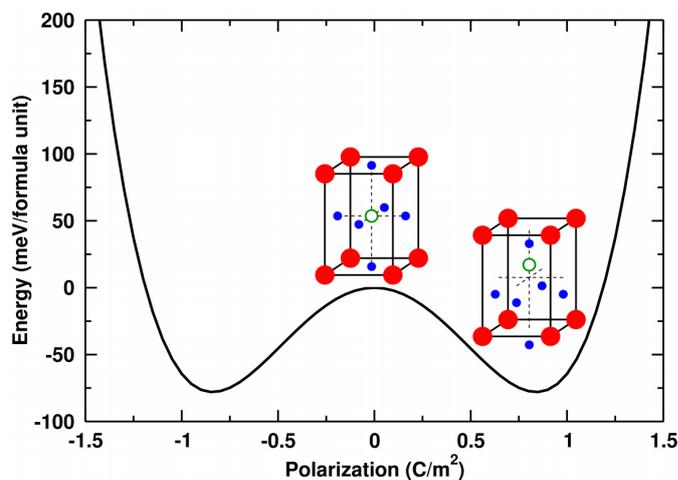


Abbildung 2.8: Doppelmuldenpotential einer BTO Einheitszelle, auf dem Sattelpunkt (Polarisation=0) ist das Gitter kubisch. Im rechten Minimum ist die Einheitszelle tetragonal. [19]
Quelle:[19], S. 3

Ferroelektrika zeigen Phasenübergänge 1. Ordnung nach der Klassifizierung nach Ehrenfest. Das bedeutet, dass sich ein Parameter als Maß für den Ordnungsparameter, hier die (spontane) Polarisation \vec{P}_s als Funktion der Temperatur sprunghaft ändert. Die freie Energie F des Systems kann nach Landau als

$$dF = -SdT - pdV - V\vec{P}_s \cdot d\vec{E} \quad (2.9)$$

geschrieben werden. Für isochor-isotherme Prozesse wie sie in der Regel im Labor durchgeführt werden, kann man die totalen Differenziale

$$P_{s,i} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial E_i} \right)_{V,T} \quad (2.10)$$

und

$$\chi_{ij} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{\partial P_{s,i}}{\partial E_j} \right)_{V,T} = -\frac{1}{\varepsilon_0 V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial E_i \partial E_j} \right)_{V,T} \quad (2.11)$$

berechnen [3].

Für hochsymmetrische Strukturen wie die Perowskitstruktur, in der die untersuchten Ferroelektrika kristallisieren, kann man $f = F/V$ um den Ordnungsparameter P_s als Polynom entwickeln und es treten nur gerade Potenzen auf:

$$f(P_s, T, E) = -\vec{E} \cdot \vec{P}_s + a_0 + \frac{1}{2} a_2 P_s^2 + \frac{1}{4} a_4 P_s^4 + \frac{1}{6} a_6 P_s^6 + \dots \quad (2.12)$$

Nun kann für Phasenübergänge 1. Ordnung das thermische Gleichgewicht bestimmt werden:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial P_s} \right|_{T, E=\text{const.}} = 0 = -E + a_2 P_s + a_4 P_s^3 + a_6 P_s^5 + \dots \quad (2.13)$$

Für einen Phasenübergang 1. Ordnung muss sich die Polarisation spontan ändern. Dies kann durch den Parameter $a_2 = \gamma(T - T_0)$ erreicht werden. γ ist eine positive Konstante und T_0 gleich oder kleiner der Phasenübergangstemperatur. Nun erhält man für $\vec{E} = 0$ die Lösungen $P_s = 0$ oder

$$-\frac{E}{P_s} + \gamma(T - T_0) - |a_4| P_s^2 + a_6 P_s^4 = 0. \quad (2.14)$$

Dieses Polynom 4. Grades ist in Abbildung 2.9 für verschiedene Werte von T_0 gezeigt. Für den Fall dass F für $P_s = 0$ und auch im Minimum von F gleich sind, kann T_0 als Curie-Temperatur T_C identifiziert werden. Dieses sogenannte Doppelmuldenpotential erlaubt es, den ferroelektrischen Phasenübergang theoretisch zu beschreiben: Für den Fall für $E = 0$ ergibt sich bei hohen Temperaturen nur ein Minimum bei $P_s = 0$, das bedeutet, dass es keinen ferroelektrischen Phasenübergang gibt und die Probe in der paraelektrischen Phase bleibt. Wird aber die Temperatur bis auf $T \approx T_0 = T_C$ erniedrigt, bilden sich 2 zusätzliche Minima bei $\pm P_s > 0$, die durch minimale Potentialbarrieren von dem globalen Minimum bei $P_s = 0$ separiert sind. Somit ergibt sich ein metastabiler Zustand. In der ferroelektrischen Phase $T < T_0 = T_C$ gibt es nur die beiden Minima bei $\pm P_s > 0$ die durch eine Potentialbarriere getrennt sind. Damit kann man die beiden Fälle mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung in Ferroelektrika beschreiben. Bildlich kann man sich vorstellen (siehe Abbildung 2.8), dass das Zentralkation sich nur in den beiden Positionen aufhalten kann, die den beiden stabilen Minima entsprechen. Die Umpolarisation von Ferroelektrika benötigt zusätzlich extern eingebrachte Energie, die durch die Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen gegeben ist.

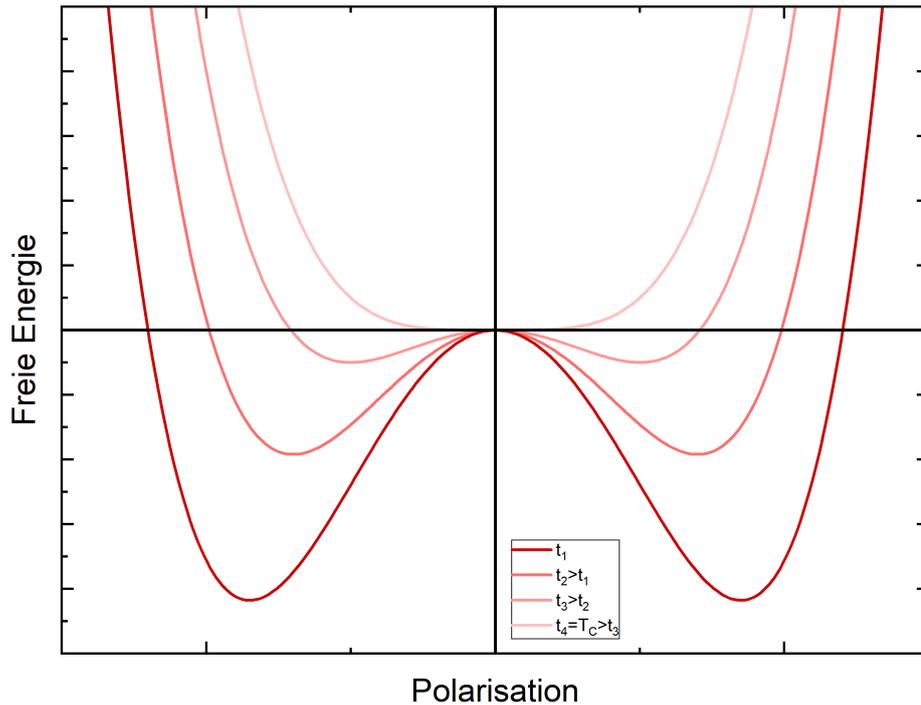


Abbildung 2.9: Die Abbildung zeigt das Potential einer ferroelektrischen Einheitszelle für verschiedene Temperaturen. Die dunkelrote Kurve stellt das Potential für eine Temperatur weit unterhalb der Curie-Temperatur dar. Mit steigender Temperatur (hellere Verläufe) verschwindet das Doppelmuldenpotential immer mehr bis es, beim Erreichen der Curie-Temperatur, in das eines paraelektrischen Materials übergeht.

Wird nun ein externes Feld $E \neq 0$ angelegt, sind die beiden Minima in der ferroelektrischen Phase nicht mehr äquivalent und der Zustand in dem die Polarisation in Richtung des externen Feldes zeigt (hier $-P_s$: linke Potentialmulde in Abbildung 2.9), ist energetisch günstiger. Außerdem wird das andere Minimum (hier $+P_s$: rechte Potentialmulde in Abbildung 2.9) flacher. Das bedeutet allerdings auch, dass die Barriere von $+P_s$ aus gesehen, geringer wird. Somit kann man durch externe elektrische Felder nicht nur die Proben umpolarisieren sondern auch, die Schaltdynamik beeinflussen, was in dieser Arbeit untersucht werden soll. Der Einfluss von mechanischer Spannung (engl. „strain“), η , auf F kann berücksichtigt werden, indem man Gleichung 2.9 zur Berechnung der freien Energie modifiziert [20]: Zuerst muss ein Term das Hookesche Gesetz widerspiegeln, das das linear-elastische Verhalten des Ferroelektrikums beschreibt, wobei K die Proportionalitätskonstante ist – typischerweise Elastizitätsmodul oder „Young’s modulus“ genannt. Außerdem muss die Kopplung zwischen η und P_s berücksichtigt werden, die durch Terme der Form ηP_s oder ηP_s^2 gegeben ist. Durch die Erzeugung einer longitudinalen Schallwelle (siehe auch Kapitel 2.6) kann, durch die induzierte strukturelle Verzerrung der Einheitszelle, die Energiebarriere modifiziert werden. [3]

2.6 Erzeugung einer Schallwelle

Bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung in einem Metall werden hauptsächlich die Elektronen erhitzt. Erfolgt der Energieeintrag innerhalb eines ultrakurzen Zeitintervalls, zum Beispiel durch einen ultrakurzen Laserpuls, werden die Elektronen innerhalb weniger 100 fs auf mehrere 1000 K erhitzt. Besteht eine starke Elektronen-Phonon Kopplung, so wird die Energie der Elektronen durch Stöße mit den Gitteratomen innerhalb weniger ps an das Gitter abgegeben, welches sich infolge dessen ausdehnt und ein Spannungszustand mit positivem Vorzeichen innerhalb des Metalls erzeugt. Die entstandene Schallwelle und die dazugehörige Gitterdynamik nach der optischen Anregung sind in der folgenden Abbildung (2.10) dargestellt:

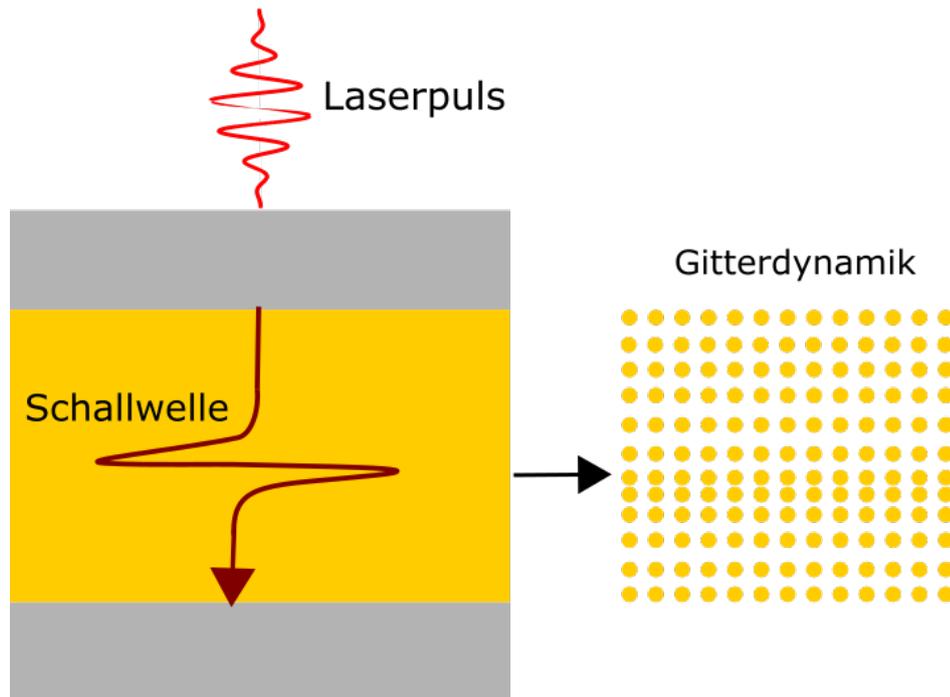


Abbildung 2.10: Die linke Abbildung zeigt eine vereinfachte Darstellung des ferroelektrischen Kondensators mit PZT-Keramik (Gelb) zwischen den metallischen Elektroden (Grau). Durch das PZT bewegt sich eine bipolare-longitudinal-akustische Schallwelle. Die rechte Abbildung zeigt vereinfacht dargestellt das PZT Gitter. Die erzeugte Schallwelle staucht und streckt bei ihrer Propagation durch das Material das Kristallgitter lokal.

Die Spannung als Funktion der Zeit kann aus der Gitterkonstante a zu dem Zeitpunkt t errechnet werden:

$$\eta(t) = \frac{a(t) - a(t < 0)}{a(t < 0)} \quad (2.15)$$

wobei $a(t < 0)$ die Gitterkonstante vor der Anregung im Gleichgewicht ist. Bei einer schlechten Elektron-Phonon Kopplung können die Elektronen die Energie auf einer kurzen Zeitskala weiter transportieren und damit gleichmäßiger verteilen und die Ausdehnung des Gitters findet homogener statt, welches die Schallwelle breiter werden lässt. Auch eine größere optische Eindringtiefe erhitzt das Material homogener und die bipolare Schallwelle wird rechteckiger. Das bedeutet im Umkehrschluss, je geringer die Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung und je besser die Elektron-Phonon-Kopplung ist, desto ausgeprägter und lokalisierter ist die erzeugte Schallwelle. [21, 22]

3 Experimenteller Aufbau und Methode

In diesem Kapitel wird das Experiment beschrieben, das in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Dazu werden zuerst in Kapitel 3.1 die Kontaktelektroden der Probe charakterisiert. Im darauf folgenden Kapitel 3.2 die Probe und deren struktureller Aufbau beschrieben. Dann folgt in Kapitel 3.3 der schematische Aufbau des Probenhalters und es wird erklärt, wie die Elektroden kontaktiert werden. Der optische Aufbau und die genutzten Laserparameter, wie z.B. die Pulsenergie oder Fluenz werden in Kapitel 3.4 zusammengefasst. Das darauf folgende Kapitel 3.5 erklärt schematisch den Sawyer-Tower zur Polarisationsbestimmung und es wird der detaillierte elektrische Aufbau für dieses Experiments gezeigt. Die benutzte Pulssequenz und der daraus resultierende Strom wird in Kapitel 3.6 beschrieben. Zuletzt folgt Kapitel 3.7 in dem gezeigt wird, wie die Hysterese gemessen wird und damit die Probe charakterisiert wird.

3.1 Ermittlung der Kontaktelektrodengrößen

Um die Polarisation berechnen zu können (siehe Kapitel 2.4.1) und auch die Größe des Laserstrahls passend einzustellen ist es nötig die Elektrodengrößen zu kennen. Dazu wurde die Probe neben einem Lineal, welches als Maßstab dient, fotografiert. Dadurch kann die Elektrodengröße mit Hilfe eines Grafikprogramms (Inkscape) ermittelt werden. Die größten Elektroden, die hauptsächlich für die Experimente verwendet wurden, haben eine Abmessung von $380\ \mu\text{m} \times 230\ \mu\text{m} = 87400\ \mu\text{m}^2$. Die nächste kleinere Elektrodengröße ist $260\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m} = 39000\ \mu\text{m}^2$.

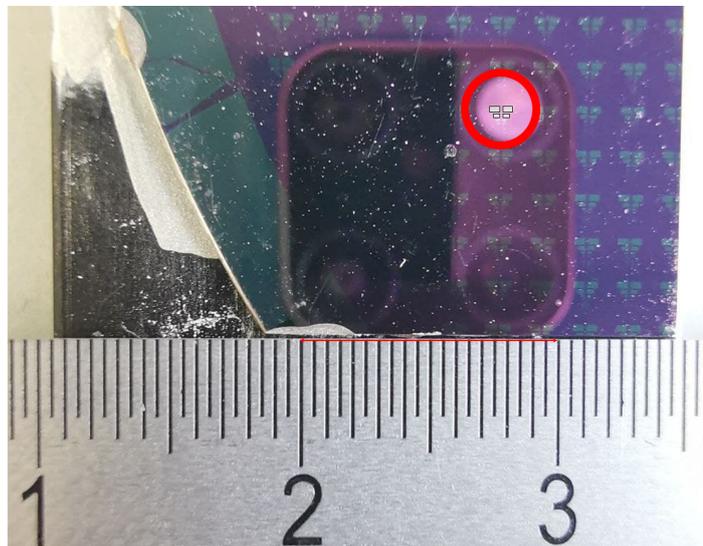


Abbildung 3.1: Die Probe neben einem metrischen Lineal als Maßstab. Im roten Kreis befinden sich die für die Experimente in dieser Arbeit genutzten Elektroden (schwarz nachgezeichnet).

3.2 Probenaufbau und Bestimmung der Schichtdicke

Leider war die Schichtdicke des PZT nicht genau bekannt. Deswegen wurde diese unter der Annahme, dass sich die Probe beim Entladen (der Entladevorgang ist in Abbildung 3.2 dargestellt) wie ein Plattenkondensator mit der Oberfläche A , die im vorherigen Kapitel 3.1 ermittelt wurde, und der Schichtdicke d des Ferroelektrikums als Dielektrikum mit der relativen Permittivität von $\epsilon_r \approx 10000$ [23] verhält, berechnet.

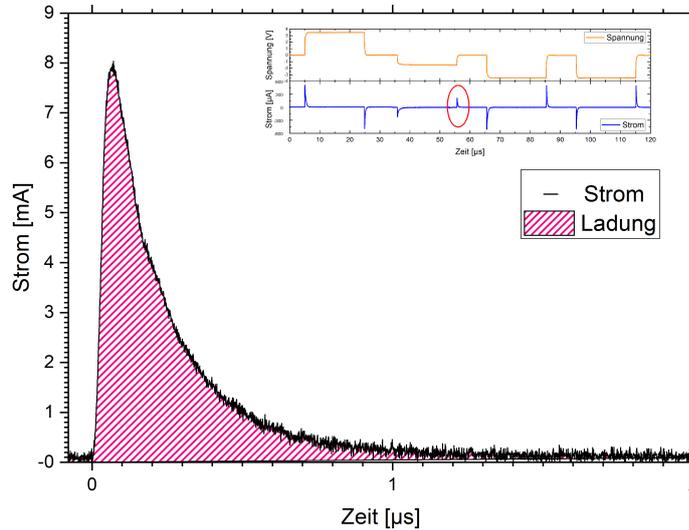


Abbildung 3.2: Die schwarze Linie ist der Entladestrom, eines geladenen Kontakts der Größe $A = 87400 \mu\text{m}^2$ der bis zu einer Spannung von ca. $U = -1,05 \text{ V}$ geladen war, in Abhängigkeit der Zeit. Die rot schraffierte Fläche unter dieser Kurve ist die Ladung $Q = 1,93 \cdot 10^{-9} \text{ C}$, die dem dielektrischen Verschiebungsstrom zugeordnet werden kann.

Berechnet werden kann die Dicke indem man die Definition der Kapazität mit der Gleichung der Kapazität für einen Plattenkondensator mit der Fläche A gleichsetzt und nach d umstellt:

$$C = \underbrace{\frac{Q}{U}}_{\text{Kapazität allgemein}} = \underbrace{\epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}}_{\text{Kapazität eines Plattenkondensators}}$$

$$\Rightarrow d = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A \cdot U}{Q} = 183 \text{ nm} \approx 200 \text{ nm}$$

Der Probenaufbau ist in Abbildung 3.3 dargestellt und wurde dem Datenblatt der allgemeinen Spezifikationen des Herstellers übernommen.



Abbildung 3.3: Schematischer Schichtaufbau der untersuchten PZT Probe. Als Substrat dient Silizium auf dem eine 40 nm dicke Schicht Titandioxid aufgebracht ist gefolgt von 150 nm Platin, 200 nm PZT und danach nochmal 150 nm Platin. [24]

3.3 Mechanischer Aufbau des Probenhalters

Der Probenhalter ist so konzipiert, dass sich die Probe relativ zum Laserstrahl als auch zu der Nadel, die den elektrischen Kontakt herstellt, in 3 Dimensionen mechanisch mit Hilfe von Lineartischen verschieben lässt. Die Position der Kontaktierspitze ist fest gelegt und der Laserstrahl kann auf die Spitze justiert werden. Dadurch muss man nicht den Laserstrahl verschieben, wenn man einen anderen Kontakt auf der Probe messen möchte, sondern es reicht aus, die Probe relativ zu verschieben. In dieser Arbeit werden die Proben nur von vorne angeregt, prinzipiell ist es auch möglich, die Proben von hinten zu pumpen. Eine Zeichnung des schematischen Aufbaus des Probenhalters ist in der folgenden Abbildung (3.4) zu sehen:

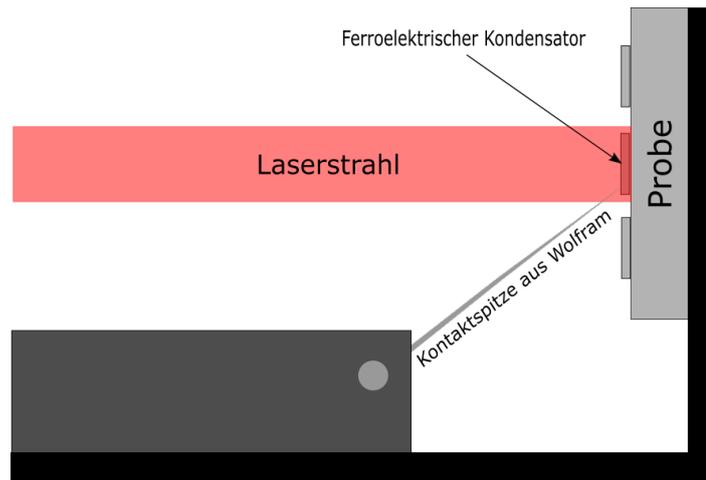


Abbildung 3.4: Abgebildet sind der Laserstrahl und die Kontaktierspitze die auf der oberen Elektrode eines Kontaktes der Probe platziert wurde. Die Probe ist auf dem Probenhalter (schwarz) mit Silberleitlack geklebt und dadurch wird auch die untere Elektrode elektrisch kontaktiert.

3.4 Optischer Aufbau

In Abbildung 3.5 ist der Laserstrahlengang, der für die Experimente in dieser Arbeit verwendet wurde, in der Draufsicht gezeigt. Das Verstärkerlasersystem (Coherent Legend) erzeugt kurze Laserpulse mit einer Wiederholrate von 1 kHz, einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Pulslänge von ca. 150 fs, die mit Hilfe von Spiegeln auf die Probe gelenkt werden. Die Leistung der Laserpulse kann mit Hilfe eines $\lambda/2$ Wellenplättchens und eines Linearpolarisators stufenlos eingestellt werden. Für die Experimente stehen maximal 270 mW an Laserleistung zur Verfügung, das entspricht einer maximalen Pulsenergie von 270 μJ (bei einer Frequenz von 1 kHz). Durch ein Linsenteleskop wird die Strahlgröße verkleinert und typischerweise wurden die Experimente mit einer Strahlgröße von $\varnothing 750 \mu\text{m}$ (Halbwertsbreite) auf der Probe durchgeführt. Die Strahlgröße an der Probenposition wurde mit Hilfe einer Kamera und einem Python-Programm bestimmt. Die Probe kann somit mit einer maximalen Fluenz von 42 mJcm^{-2} angeregt werden. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie die Ankunftszeit des Laserpulses auf die Probe bestimmt wurde.

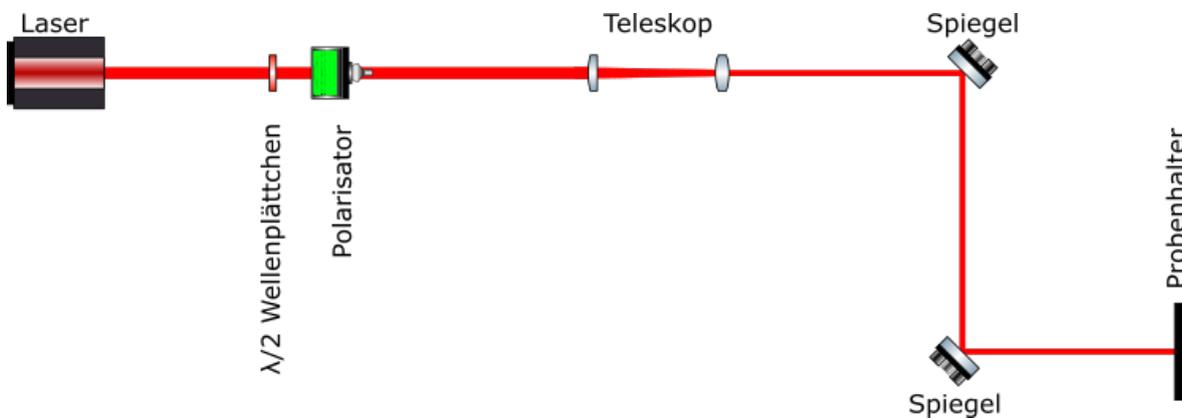


Abbildung 3.5: Draufsicht auf den Experimentieraufbau, der in dieser Arbeit verwendet wurde: Das Verstärkerlasersystem erzeugt kurze Laserpulse. Die Leistung der Pulse, die auf die Probe fallen, kann mit Hilfe des $\lambda/2$ - Wellenplättchens und eines linearen Polarisators eingestellt werden. Das Teleskop dient dazu, die Strahlgröße auf der Probe einzustellen.

Ankunftszeit des Laserpulses an der Probenposition

Da die Ankunftszeit des Laserpulses an der Probenposition am Anfang nicht bekannt war, wurde anstelle der Probe zuerst eine schnelle Photodiode (Thorlabs DET025A/M) aufgebaut. Mit Hilfe eines schnellen Oszilloskops, welches von der „timing unit“ des Verstärkersystems getriggert wurde, konnte die relative Ankunftszeit bestimmt werden. Dieser Trigger (engl. „Auslöser“) wurde für alle Experimente konstant gehalten und dient auch dazu, später für die zeitaufgelösten Experimente den Funktionsgenerator und den Verzögerungsgenerator zu triggern. Darauf wird in Kapitel 3.5.3 noch genauer eingegangen.

3.5 Elektrischer Messaufbau

3.5.1 Klassischer Sawyer-Tower

Die ferroelektrischen Eigenschaften eines Materials können durch viele verschiedene elektrischen Messungen bestimmt werden. Da wir vor allem an der P-E Hysterese interessiert sind, bietet es sich an, diese mithilfe des Sawyer-Towers zu bestimmen. Das Ersatzschaltbild für diesen Messaufbau ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Um die Ladung bestimmen zu können, wird die Probe durch einen Signalgenerator (um-)polarisiert. Ein Referenzkondensator C_0 mit $C_0 \gg C_{FE}$ wird in Serie mit der ferroelektrischen Probe geschaltet, so dass der Großteil der Spannung des Signalgenerators (V_{SG}) am FE-Kondensator (V_{FE}) abfällt.

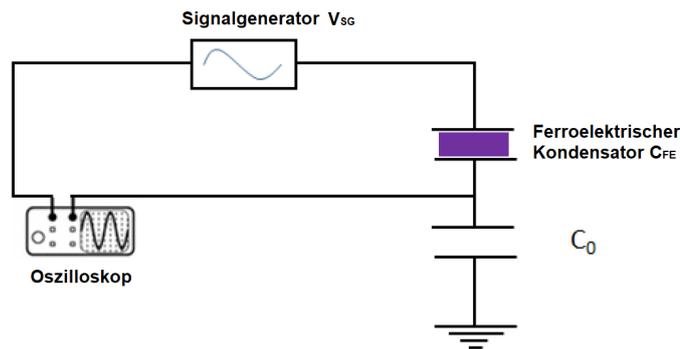


Abbildung 3.6: Vereinfachte Schaltskizze des klassischen Sawyer Tower Schaltkreises mit Oszilloskop, Signalgenerator, ferroelektrischem Kondensator und Referenzkondensator. [25]
Quelle: [25], S. 22 - Beschriftung geändert und übersetzt.

Kondensatoren, die in Reihe geschaltet sind, besitzen die gleiche Ladung:

$$Q_{FE} = Q_0. \quad (3.1)$$

Die Spannung des Signalgenerators V_{SG} verteilt sich wie folgt:

$$V_{SG} = V_{FE} + V_0.$$

Da $C_0 \gg C_{FE}$, ergibt sich

$$V_{SG} \approx V_{FE}$$

Da die Spannung des idealen dielektrischen Referenzkondensators, wie in Abbildung 2.6 zu erkennen, proportional zu seiner Ladung ist und nach Gleichung 3.1 der Referenzkondensator und der ferroelektrische Kondensator die selbe Ladung tragen, kann man über die Spannung V_0 des Referenzkondensator C_0 dessen Ladung Q_0 ermitteln.

Somit erhält man folgende Ausdrücke:

$$P = \frac{Q_{FE}}{A} = \frac{Q_0}{A} = \frac{V_0 \cdot C_0}{A}$$

$$E = \frac{V_{FE}}{d} = \frac{V_{SG}}{d}$$

Dabei ist A die Fläche des Ferroelektrikums und d dessen Dicke. [26, 27]

3.5.2 Modifizierter Sawyer-Tower

Der im vorhergehenden Kapitel 3.5.1 eingeführte Sawyer-Tower wurde 1930 entwickelt, zu einer Zeit in der es noch keine digitalen Speicheroszilloskope gab. Daher war ein Referenzkondensator notwendig, der es erlaubt die Ladung zu bestimmen, die während des Umpolens des Ferroelektrikums fließt. Zudem verfälschen lange Kabel und Steckverbindungen durch zusätzliche unbekannte Kapazitäten (und Impedanzen bei hohen Frequenzen) die Messung. Deswegen gibt es eine modifizierte Form des Sawyer-Towers, die keinen Gebrauch eines Referenzkondensators macht, sondern den Strom direkt misst, der aus der Änderung der Oberflächenladung des ferroelektrischen Kondensators resultiert. Diese Schaltung ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

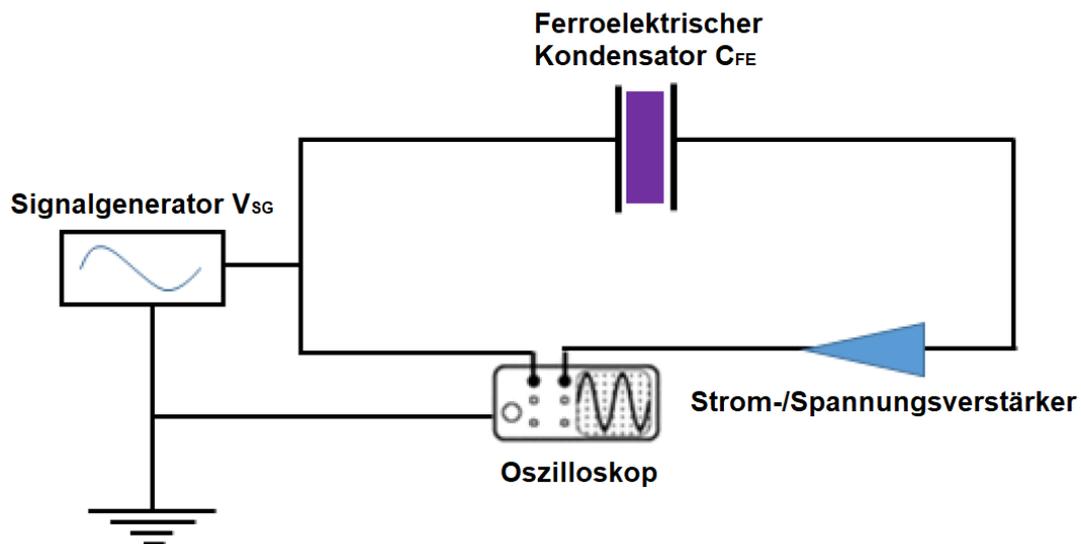


Abbildung 3.7: Modifizierter Sawyer Tower mit Oszilloskop, Signalgenerator, ferroelektrischem Kondensator und einem Stromverstärker anstatt eines Referenzkondensators.[25]
Quelle: [25], S. 22 - Beschriftung geändert und übersetzt.

Die Spannung wird wie zuvor bestimmt. Danach wird die gespeicherte Stromkurve integriert und durch die Oberfläche des Ferroelektrikums geteilt um die Polarisation der Probe zu erhalten: [25]

$$P(t) = \frac{Q(t)}{A_{FE}} = \frac{\int I(t)dt}{A_{FE}}. \quad (3.2)$$

Im Anschluss kann die Polarisation als Funktion der angelegten Spannung bzw. des angelegten Feldes aufgetragen werden, um die P-E Hysterese zu erhalten.

3.5.3 Detaillierter elektrischer Aufbau

In Abbildung 3.8 ist der elektrische Aufbau gezeigt. Der Signalgenerator (Keythley 3390), welcher die Spannungs-Pulssequenzen liefert, ist am Kanal 1 (CH1) des Oszilloskops (Teledyne Lecroy Wavesurfer 510) angeschlossen. Zusätzlich ist die Nadel, die die obere Elektrode der Probe kontaktiert, am selben Oszilloskop Eingang angeschlossen. Damit ist es möglich die Pulssequenzen des Signalgenerators zu beobachten, zu messen und die Probe gleichzeitig mit dieser Spannung zu beaufschlagen. Mit Kanal 2 (CH2) des Oszilloskops ist die untere Elektrode der Probe, die mit Silberleitlack auf dem Probenhalter befestigt ist, verbunden. Damit wird die Spannung gemessen die am internen $50\ \Omega$ Widerstand, des Oszilloskops, abfällt woraus am Ende der geflossene Strom ermitteln werden kann. An Kanal 3 (CH3) des Oszilloskops wird der, vom Verzögerungsgenerator (Stanford Research Systems DG645) verzögerte, Triggerimpuls des Lasers gemessen, der auch gleichzeitig in den Triggereingang des Signalgenerators führt. Der initiale Triggerimpuls des Lasersystem, der den nächsten Laserpuls ankündigt, führt in den Signaleingang des Verzögerungsgenerators und Kanal 4 (CH4) des Oszilloskops. Mithilfe des Verzögerungsgenerators kann jetzt die Pulssequenz verzögert werden und so die Zeit zwischen Auftreffen des Laserpulses auf der Probe und der Pulssequenz, die der Probe zugeführt wird, variiert werden.

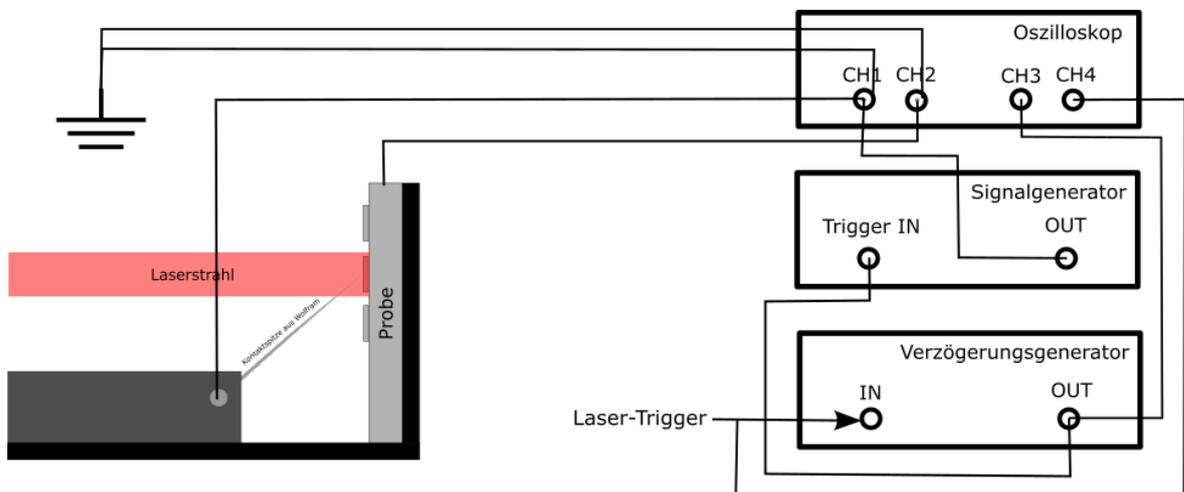


Abbildung 3.8: Man sieht den Probenhalter aus Kapitel 3.4: die Spannung wird an Kanal 1 (CH1) des Oszilloskops zwischen oberer Elektrode (durch die Nadel kontaktiert) und der Erde gemessen. Der Strom wird an Kanal 2 (CH2) zwischen unterer Elektrode und Erde gemessen, genauer gesagt der Spannungsabfall am internen $50\ \Omega$ Abschlusswiderstand und mittels dem Ohmschen Gesetz wird dann der Strom berechnet.

3.6 Messung der elektrischen Daten

In Abbildung 3.9 sind die gemessenen elektrischen Daten für eine Pulssequenz, wie sie auch in Kapitel 4.3 und 4.4 benutzt wird, gezeigt. Zum einen die gemessene Effektive Spannung die über dem ferroelektrischen Kondensator anliegt und zum anderen der gemessene Strom, der aus der Änderung der Oberflächenladung dieses genannten Kondensators resultiert.

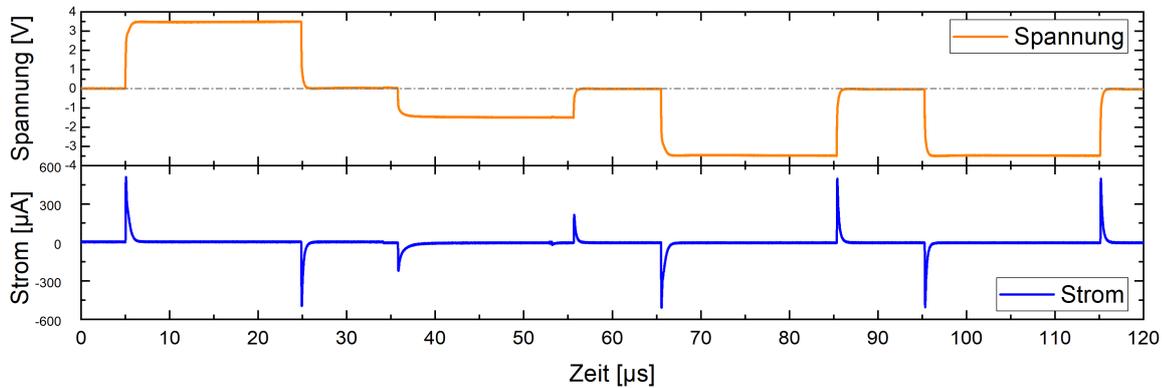


Abbildung 3.9: Verlauf der Spannung, die an Kanal 1 (CH1) des Oszilloskops gemessen wurde und Verlauf des Stroms des Kanals 2 (CH2) des Oszilloskops.

Bei allen benutzten Pulssequenzen in dieser Arbeit ist jeder einzelne Rechteckpuls $20\ \mu\text{s}$ lang und die Abstände zwischen den einzelnen Pulsen betragen $10\ \mu\text{s}$. Dabei dient der erste positive Spannungspuls stets zur Umpolarisation und Sättigung der PZT Probe. Die Probe wird während des zweiten negativen Spannungspulses mit dem Laser angeregt, wobei bei Experiment 2 (Kapitel 4.3) eine Spannung genutzt wird die knapp unter dem Koerzitivfeld liegt und bei Experiment 3 (Kapitel 4.4) mit einer variablen Spannung gearbeitet wird. Im dritten Experiment wird zusätzlich der Schaltstrom der letzten beiden Spannungspulse analysiert.

3.7 Charakterisierung der Probenkontakte und Korrektur der Hysterese

Vor jeder Messreihe wurde die Hysterese jedes Probenkontakts gemessen um die charakteristischen Eigenschaften dieses Kontaktes, wie z.B. das Koerzitivfeld, zu bestimmen. Dafür wurde an die Probe eine Dreiecksspannung mit der Frequenz $1\ \text{kHz}$ angelegt und dadurch jeder Punkt in der Hysterese durchlaufen. Im Idealfall würde der Strom dem eines Ferroelektrikums entsprechen, wie es in Abbildung 2.6 eingeführt wurde.

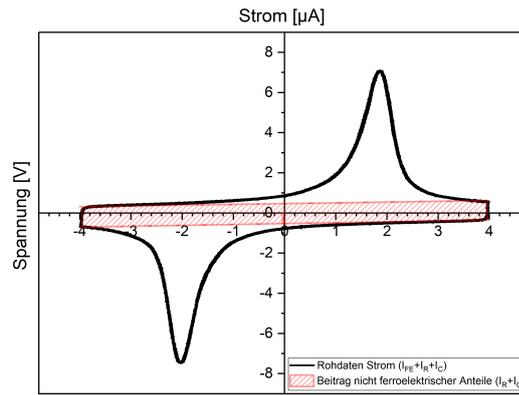


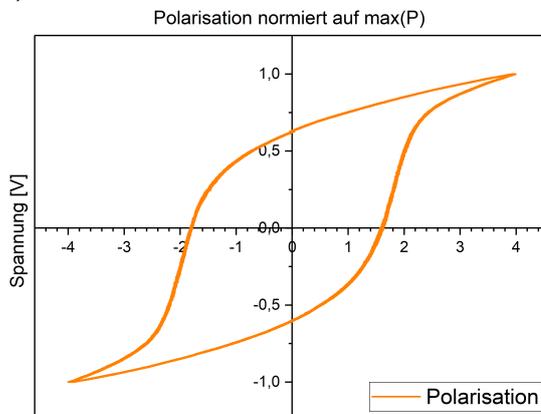
Abbildung 3.10: Der Strom gemessen während dem Durchlaufen einer Dreiecksspannung von -4V bis 4V . Der rote schraffierte Bereich ist der Beitrag ohmscher Widerstände und linearer elektrischer Kapazitäten.

Da der eigentliche Probenkontakt und auch der Messkreis eine Kapazität aufweisen, und auch einen endlichen elektrischen Widerstand aufweisen, besteht der gemessene elektrische Strom I_G aus den folgende Beiträgen:

$$I_G = I_{FE} + I_C + I_R,$$

dabei ist I_{FE} der Strombeitrag des Ferroelektrikum, I_C der von elektrischen Kapazitäten und I_R der ohmscher Widerstände.

a)



b)

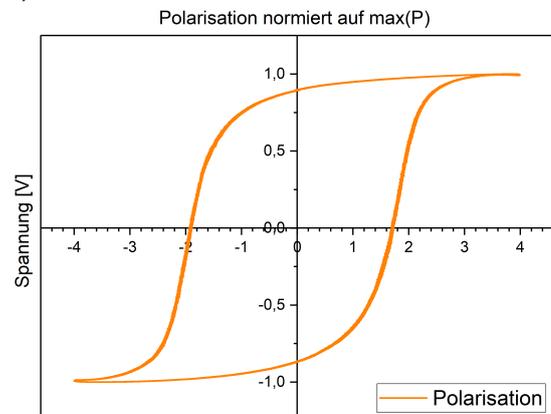


Abbildung 3.11: Die berechneten Hysteresen des Spannungs-Strom Diagramms wie es in Abbildung 3.10 dargestellt ist. a) Hysterese der gemessenen Daten und b) die Hysterese aus korrigierten Daten für die die Beiträge der ohmschen Widerstände und linearen elektrischen Kapazitäten vom gemessenen Strom subtrahiert wurden. Die so korrigierte Hysterese weist eine gering höhere Koerzitivfeldstärke auf und der Bereich in der die Sättigungspolarisation stattfindet ist eindeutiger zu erkennen.

In Kapitel 2.4.1 wurde beschrieben wie sich die charakteristischen Ströme in Abhängigkeit der Spannung für elementare elektrische Bauteile wie Widerstand oder auch Kapazität verhalten. Diese entsprechenden Beiträge für den positiven aber auch negativen Stroms können vom gemessenen Strom subtrahiert werden. Diese Korrektur wurde für alle gemessenen Hysteresen durchgeführt und dann das Koerzitivfeld U_c ermittelt.

4 Messergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Messungen präsentiert, die zeigen, dass die elektrische Antwort der Probe durch eine optische Anregung der ferroelektrischen Probe beeinflusst werden kann. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Polarisation möglich ist. In Unterkapitel 4.1 wird der Einfluss der Laserfluenz des Lasers auf das Ferroelektrikum ohne angelegtes externes Feld untersucht. Anhand der Charakterisierung der Probe vor und nach dieser Messreihe wird dann in Unterkapitel 4.2 die Alterung der Probe untersucht. Im darauffolgenden Kapitel 4.3 wird untersucht, welche Rolle das Timing, sprich der Zeitpunkt an dem der Laserpuls in der Pulssequenz auf die Probe trifft, auf die Schaltdynamik hat. Dabei regt der Laserpuls während eines Spannungspulses mit einer Spannung unterhalb der Koerzitivfeldstärke („sub-coercive field“) die Probe an. Dabei wird ebenfalls der Anregezeitpunkt des Lasers bzgl. des Spannungspulses variiert. Und in Unterkapitel 4.4 wird die Veränderung des Schaltstrom eines Ferroelektrikums, bei konstantem Timing des Lasers, innerhalb eines Spannungspulses mit verschiedenen Feldstärken untersucht. Im letzten Unterkapitel 4.5 werden die charakteristischen Zeitkonstanten der einzelnen Messungen denen der Umpolarisations-Prozesse zugeordnet.

4.1 Einfluss des Lasers auf das polarisierte Ferroelektrikum

Da der Laserpuls wie in Kapitel 2.6 beschrieben die Probe sowohl sehr schnell erhitzt als auch eine Schallwelle erzeugen kann, die einen Druck auf die Gitterstruktur ausübt, ist es möglich, dass die gemessene elektrische Antwort sowohl Anteile des pyroelektrischen Effekts (Kapitel 2.1.3) als auch des piezoelektrischen Effekts (Kapitel 2.1.2) enthalten kann. Es ist aber durchaus möglich, dass der piezoelektrische Effekt nicht detektiert werden kann, da zum einen eine bipolare Schallwelle das Material sowohl kontrahiert und gleichzeitig expandiert was im Mittel eine mechanische Spannung von 0 ergibt.

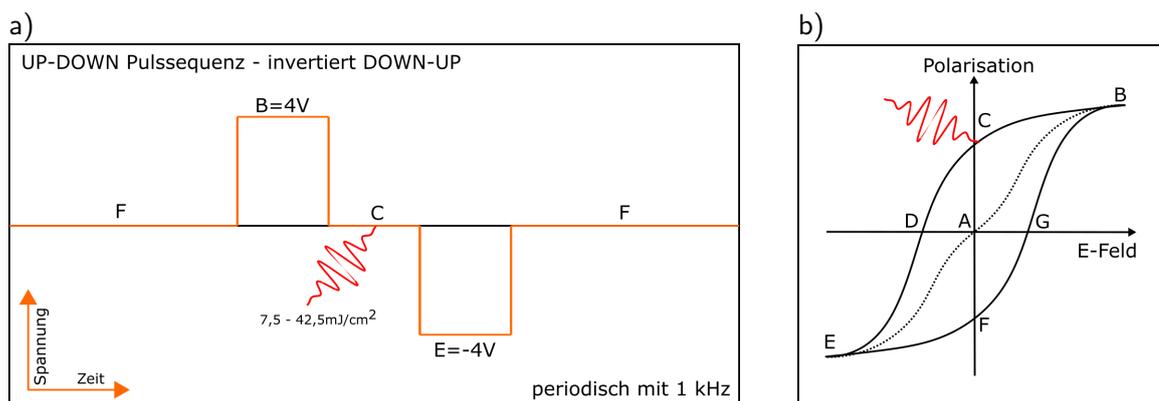


Abbildung 4.1: a) Die schematische Darstellung der angelegten Pulssequenz: Zuerst wird ein positiver Puls (B), welcher mit einer Spannung die die Polarisation der Probe positiv sättigt, angelegt. Im Bereich der Remanenz (C) wird der Laser ohne externes Feld appliziert. Danach (E) wird die Probe noch in die entgegengesetzte Richtung gesättigt. b) Die korrespondierenden Zustände in der Polarisationshysterese und bei welchem Zustand die Probe optisch angeregt wird.

Und zum anderen die Schallgeschwindigkeit von ca. 3553 ms^{-1} [28] in PZT bei einer Probendicke von 200 nm (siehe Kapitel 3.2) dazu führt, dass die Schallwelle innerhalb von etwa 44 ps durch die PZT Schicht propagiert, ist es wahrscheinlich, dass dieser Effekt mit den elektrischen Messungen mit einigen ns Zeitaufösung nicht detektiert werden kann. Für die Messung wird die Pulssequenz aus Abbildung 4.1 an die Probe angelegt. Mit dem Puls B wird die Probe bis zur Sättigung polarisiert. Der Laser trifft dann im feldfreien Bereich C auf die Probe und zeitgleich wird der Strom gemessen. Für die Symmetrie, um eine etwaige Sauerstoffionenwanderung zu verhindern, wird die Probe zum Schluss noch in die entgegengesetzte Richtung bis zur Sättigung polarisiert.

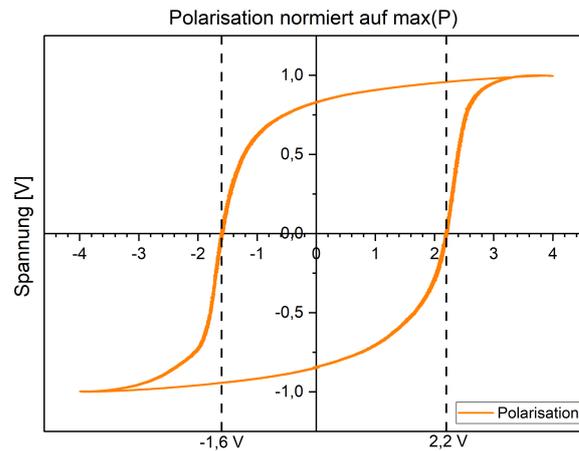


Abbildung 4.2: Die Hysteresis des untersuchten Kontakts vor Beginn der Messreihe. Das Koerzitivfeld beträgt $-1,6 \text{ V}$ in negativer Richtung und $2,2 \text{ V}$ in positiver Richtung. Eine Sättigung der Polarisation findet bei $\pm 4 \text{ V}$ statt.

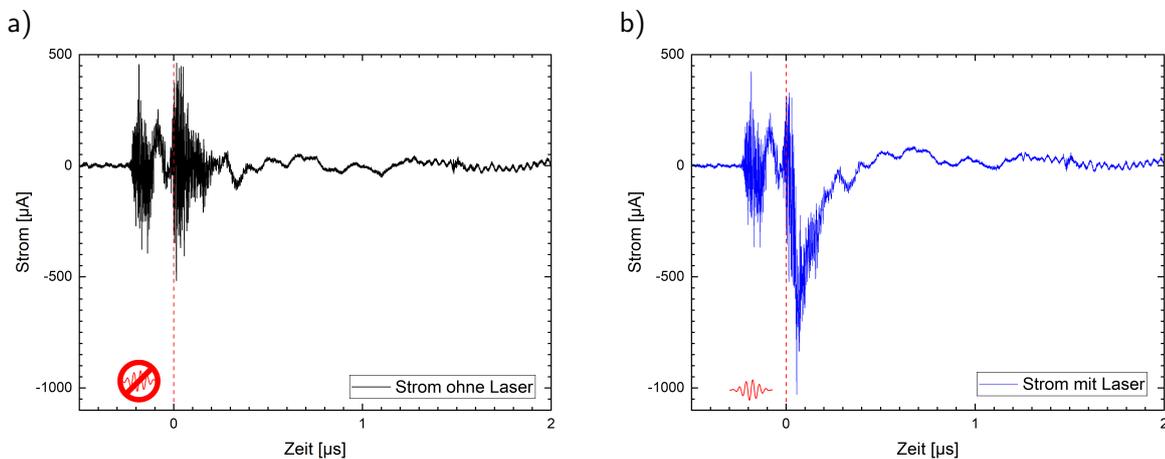


Abbildung 4.3: Messung des Stroms in Abhängigkeit der Zeit: a) bei blockiertem Laserstrahl und b) während der optischen Anregung. $t = 0$ (rote gestrichelte Linie) kennzeichnet das Auftreffen des Lasers auf die Probe.

In Abbildung 4.3 sind die Daten für eine Messung mit der beschriebenen Pulssequenz gezeigt. Der Strom wurde jeweils abwechselnd mit geblocktem Laser und während der optischen Anregung gemessen. Man erkennt deutlich auch bei blockiertem Laser ein Signal, welches bei allen Messungen auftrat und sich auch mit dem Verschieben des Delay (engl., „Verzögerung“) des Funktionsgenerators verschob. Es ist davon auszugehen, dass dieses Signal von den elektrischen Feldern herrührt, die dafür notwendig sind, die Pockels-Zellen des Verstärkersystems zu schalten. Um dieses Signal zu minimieren wurde jede Messung erst mit blockiertem Laser und danach mit

nicht blockiertem Laser durchgeführt. Die Differenz beider Signale ist in Abbildung 4.4 gezeigt und bildet Basis für die Auswertung des Einflusses des Laserpulses.

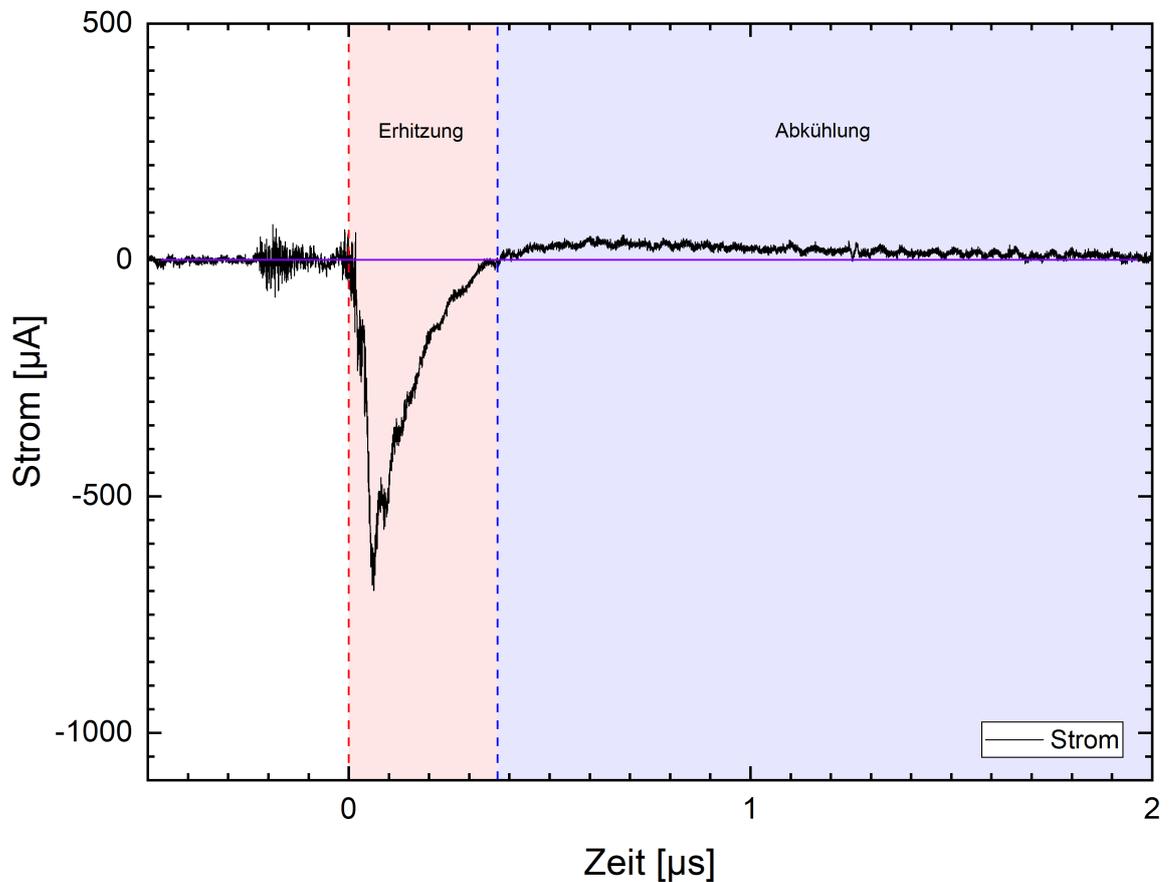
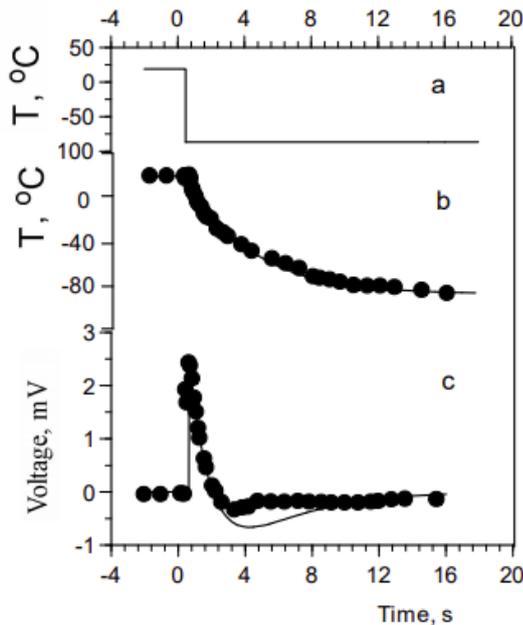


Abbildung 4.4: Stromverlauf in Abhängigkeit der Zeit beim Auftreffen ($t = 0$) des Lasers auf die Probe berechnet aus der Differenz von Messung ohne und Messung mit Laser aus Abbildung 4.3

Zu Beginn zwischen Anregung bei $t = 0$ bis ca. 50 ns danach erkennt man einen sehr steilen Anstieg des Stroms gefolgt von einem exponentiellen Abfall mit einem Nulldurchgang bei ca. 0,4 μs und zuletzt ein Überschreiten der Nulllinie mit Vorzeichenwechsel des Stroms und einem langsamen Abklingen bis auf $I = 0 \mu\text{A}$ nach ca. 2 μs .

Vergleicht man diesen Stromverlauf aus Abbildung 4.4 mit Messungen von Gaska [29] und Rendl [30] (Abbildung 4.5), die die Leerlaufspannung des pyroelektrischen Effekts untersucht haben erkennt man dass diese dem gleichen Verlauf folgen. Dieser Vergleich bleibt aber rein qualitativ, da für eine quantitative Betrachtung die genauen Dimensionen und der Wärmewiderstand der genutzten Proben von Gaska [29] und Rendl [30] nicht bekannt sind.

a)



b)

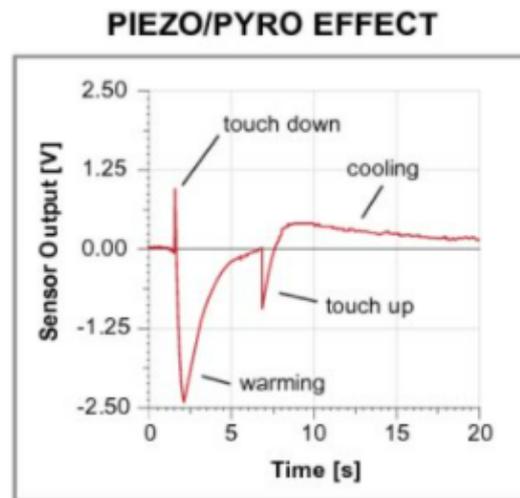


Abbildung 4.5: a) Zeigt einen Spannungsverlauf des pyroelektrischen Effekts. b) Es wird der pyroelektrische Effekt und der Piezoelektrische Effekt eines Drucksensors verglichen.

Quelle: a) [29] Gaska et al., 1999, S. 4 b) [30] Rendl et al., 2012, S. 4

Analog dazu kann der rote Bereich mit ($I < 0$) mit dem Erhitzen der Probe identifiziert werden und der blaue Bereich ($I > 0$) mit der Abkühlung der Probe.

Ein weiteres Indiz, welches einen Hinweis auf den pyroelektrischen Effekt gibt, ist der Zusammenhang zwischen dem Strom und der Temperaturänderung pro Zeiteinheit in der diese stattfindet, siehe Gleichung 2.5. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben kann die Laser-Fluenz, mit der die Probe optisch angeregt wird, stufenlos eingestellt werden. Für eine konstante Absorption der Probe des Laserpulses, sollte die Temperatur proportional mit der Fluenz ansteigen. Somit erwartet man einen proportionalen Zusammenhang zwischen Strom und Fluenz f :

$$I_p = A \cdot p \frac{dT}{dt} \propto df.$$

Um dies zu überprüfen wurde die Messung für zwei Fluenzserien, einmal für die Pulssequenz aus Abbildung 4.1 und einmal mit invertierter Polarität, durchgeführt. Der gemessene Strom nach Korrektur des Untergrundes ist für beide Messserien in Abbildung 4.6 dargestellt.

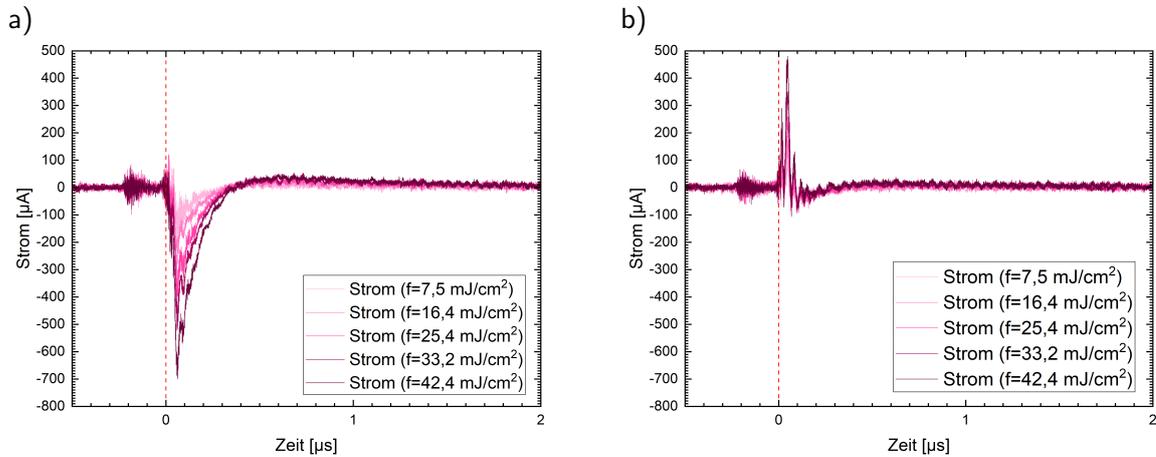


Abbildung 4.6: Der Strom in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Laserfluenzen mit der a) UP-DOWN Pulssequenz (siehe Abbildung 4.1.a) und mit b) invertierter Pulssequenz. Die rote gestrichelte Linie kennzeichnet das Auftreffen des Laserpulses zum Zeitpunkt $t = 0 \mu\text{s}$.

Bei der Betrachtung der beiden Fluenzserien kann man erkennen, dass der Strom für beide Polaritäten mit steigender Fluenz zunimmt. Um den Zusammenhang zwischen Strom und Fluenz zu zeigen werden die Spitzenwerte der Ströme über die Fluenz aufgetragen:

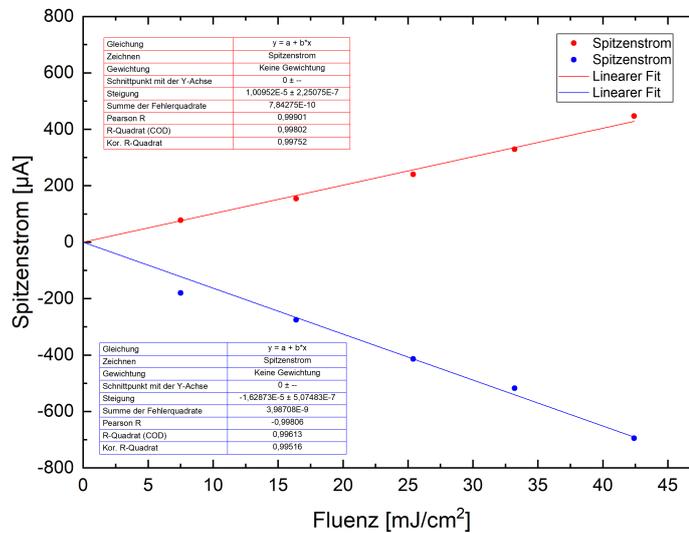


Abbildung 4.7: In der Grafik ist der Spitzenstrom aus Grafik 4.6 über dessen Fluenz aufgetragen. Die roten Datenpunkte sind für die DOWN-UP Pulssequenz und die blauen Datenpunkte für die UP-DOWN Pulssequenz. In der jeweiligen Farbe der Datenpunkte wurde jeweils ein linearer Fit für diese Messdaten ermittelt.

Beide Fluenzserien zeigen ein linearen Zusammenhang zwischen Spitzenstrom und Fluenz. Man kann sehen, dass die Steigung für die UP-DOWN Sequenz Messung (blau) eine größere Steigung aufweist, als die DOWN-UP Messreihe (rot). Es ergibt sich ein Verhältnis der Steigungen von $1/1,6 = 0,6$ und steht in direktem Zusammenhang zum Verhältnis der beiden Koerzitivfelder $|-1,6\text{V}/2,2\text{V}| = 0,7$. Der Einfluss der Alterung der Probe auf dieses ermittelte Verhältnis kann ausgeschlossen werden da zunächst die Fluenz eingestellt worden ist und dann abwechselnd beide

Pulssequenzen bei dieser einen Fluenz gemessen worden sind. Diese wurde dann aufsteigend (von $7,5 \text{ mJcm}^{-2}$ bis $42,4 \text{ mJcm}^{-2}$) für alle weiteren Fluenzen wiederholt. Sollte der pyroelektrische Effekt die Polarisierung nur reversibel verringern, dann würde die Nettoladung nach der Abkühlung 0 C betragen. Um dies zu überprüfen wurde der Strom über die Zeit integriert und das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Man erkennt deutlich, dass einerseits die bestimmte Ladung aber auch deren zeitlicher Verlauf sich deutlich unterscheiden:

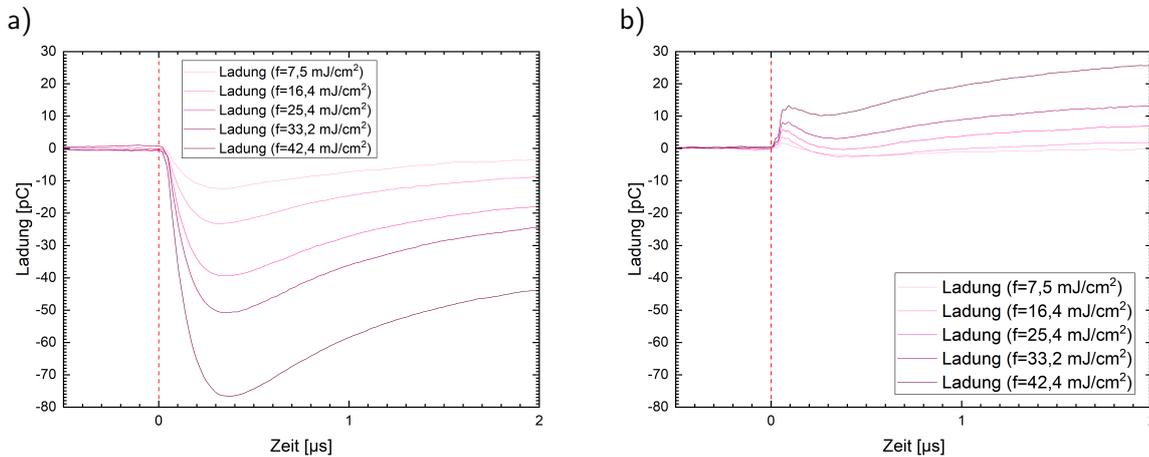


Abbildung 4.8: Die Ladung, also das Integral des Stroms über die Zeit, aus den Messungen die in Abbildung 4.6 dargestellt sind. a) Für die UP-DOWN Pulssequenz und b) für die DOWN-UP Pulssequenz. Die rote gestrichelte Linie kennzeichnet das Auftreffen des Laserpulses zum Zeitpunkt $t = 0 \mu\text{s}$.

Interessanterweise beobachtet man nach $t = 2 \mu\text{s}$ praktisch die gleiche Ladung und Fluenzabhängigkeit für beide Polaritäten.

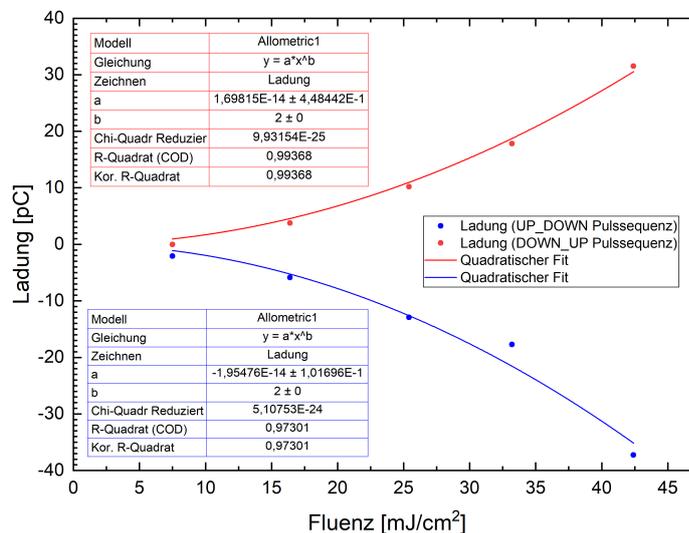


Abbildung 4.9: Die Nettoladung nach $2 \mu\text{s}$, nach Auftreffen des Lasers, aus Grafik 4.8 über dessen Fluenz aufgetragen. Die roten Datenpunkte sind für die DOWN-UP Pulssequenz und die blauen Datenpunkte für die UP-DOWN Pulssequenz. Die Datenpunkte wurden, in ihrer jeweiligen Farbe, mit einer quadratischen Funktion gefittet.

Außerdem besteht für die Ladung nach $t = 2 \mu\text{s}$ ein quadratischer Zusammenhang zur Fluenz, wie es in Abbildung 4.9 zu sehen ist. Insgesamt wird deutlich, dass der pyroelektrische Effekt in den Messungen auftreten kann.

4.2 Abschätzung zur Alterung der Probe

Bei dem vorherigen Experiment wurde auch eine Abschätzung zur Probenalterung ermittelt, um zu prüfen ob dieser Einfluss eine signifikante Rolle bei den Messdaten spielt. Dazu wurde zu Beginn und dem Ende des ersten Experiments aus Kapitel 4.1 jeweils die Hysterese gemessen. Diese wurden beide auf die maximal erreichte Polarisation der Messung zu Beginn normiert.

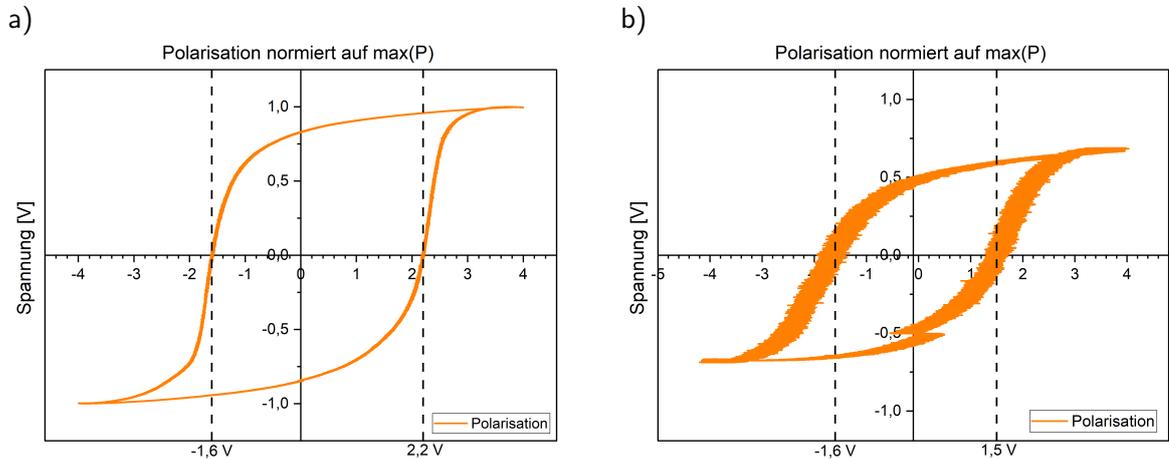


Abbildung 4.10: a) Hysterese der Probe zu Beginn des ersten Experiments aus Kapitel 4.1 die Koerzitivfelder liegen bei $-1,6\text{ V}$ und $2,2\text{ V}$ und die Sättigungspolarisation findet bei $\pm 4\text{ V}$ statt. b) Hysterese der Probe am Ende des ersten Experiments aus Kapitel 4.1 die Koerzitivfelder liegen bei $-1,6\text{ V}$ und $1,5\text{ V}$ und die Sättigungspolarisation findet bei $\pm 4\text{ V}$ statt.

Das Ergebnis ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Man erkennt, dass das Koerzitivfeld zu Beginn noch $-1,6\text{ V}$ und $2,2\text{ V}$ betrug. Am Ende des ca. 30 Minütigen Experiments betrug die Koerzitivfelder nur noch $-1,6\text{ V}$ und $1,5\text{ V}$. Auch die maximale Polarisation reduzierte sich auf ca. 70% der Maximalpolarisation im Vergleich zum Beginn des ersten Experiments. Dabei hat die Messreihe, aus Kapitel 4.1, noch die meiste Zeit in Anspruch genommen und die maximale Fluenz betrug 42 mJcm^{-2} . Wobei erwähnt werden muss, dass die Probe während der Einstellung der Fluenz, also zwischen den einzelnen Messungen, keiner Spannung ausgesetzt war. Alle weiteren Experimente wurden mit einer Fluenz von 30 mJcm^{-2} durchgeführt und die Messzeit betrug maximal 5 Minuten beim zweiten Experiment (siehe Kapitel 4.3) und 8 Minuten beim dritten Experiment (siehe Kapitel 4.4). Für das dritte Experiment wurde zudem die Spannung der Sättigungspulse von 4 V auf $3,5\text{ V}$ reduziert, um die Lebensdauer der Probe zu erhöhen.

4.3 Zeitabhängigkeit innerhalb eines Spannungspulses

Um den Einfluss des Laserpulses während der Schaltdynamik zu beobachten und dabei zu sehen wie dieser sich auf die einzelnen Prozesse während der Umpolarisation auswirkt, die in Kapitel 2.3 beschrieben wurden, wird der Laserpuls bei verschiedenen Zeitpunkten eines „sub-coercive field“ Pulses appliziert.

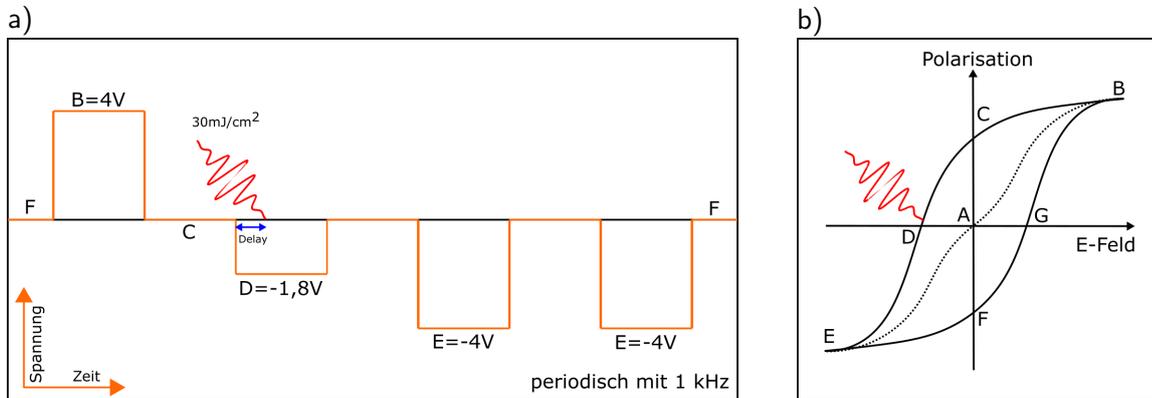


Abbildung 4.11: a) Die schematische Darstellung der angelegten Pulssequenz: Zuerst wird ein positiver Puls (B), welcher mit einer Spannung die Polarisation der Probe positiv sättigt, angelegt. Während eines negativen Spannungspulses (D) wird die Probe mit unterschiedlichen Verzögerungen zum Pulsbeginn optisch angeregt. Zum Schluss folgen noch zwei Pulse zur Sättigung mit negativer Spannung. b) Die korrespondierenden Zustände in der Polarisationshysterese und bei welchem Zustand die Probe optisch angeregt wird.

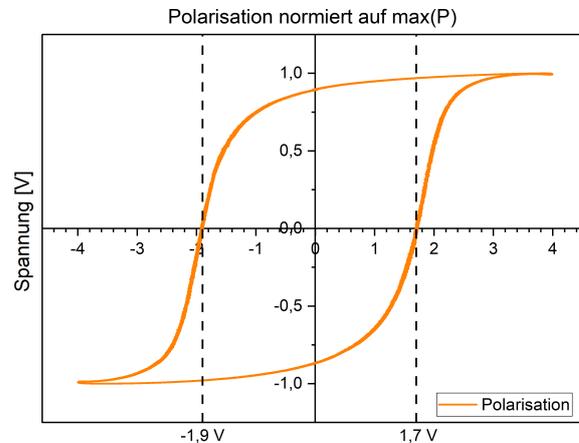


Abbildung 4.12: Die Hysterese des gemessenen Kontakts. Das Koerzitivfeld beträgt $-1,9 \text{ V}$ in negativer Richtung und $1,7 \text{ V}$ in positiver Richtung. Eine Sättigung der Polarisation findet bei $\pm 4 \text{ V}$ statt.

Für die Messung wird die Pulssequenz aus Abbildung 4.11 an die Probe angelegt. Mit dem Puls B wird die Probe bis zur Sättigung polarisiert. Dann folgt der „sub-coercive field“ Puls mit $-1,8 \text{ V}$, der damit $0,1 \text{ V}$ unter dem Koerzitivfeld der Probe $-1,9 \text{ V}$ (Abbildung 4.12) liegt. Dabei kann der Zeitpunkt zwischen Beginn des Spannungspulses D und Auftreffen des Lasers (30 mJ cm^{-2}), also der Delay, variiert werden. Diese Messung wird dann für verschiedene Delays durchgeführt.

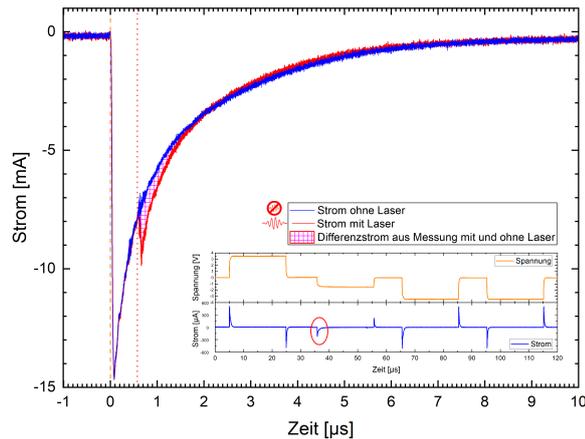


Abbildung 4.13: Der Strom zu Beginn des Spannungspulses D (In der Pulssequenz mit einem roten Kreis markiert.) in Abhängigkeit der Zeit: Die blaue Kurve ist die Aufnahme mit blockiertem Laser die rote Messkurve der Strom während der optischen Anregung. An der orangenen gestrichelten Linie ($t = 0 \mu\text{s}$) beginnt der Spannungspuls. Der Laser trifft an der rot gepunkteten Linie auf die Probe. Der violett schraffierte Bereich stellt die Differenz beider Messkurven dar.

In Abbildung 4.13 sind die Daten einer Messung für einen bestimmten Zeitpunkt, der optischen Anregung der Probe durch den Laser, mit der beschriebenen Pulssequenz gezeigt. Der Strom wurde jeweils einmal mit blockiertem Laserstrahl und einmal mit nicht blockiertem Laser gemessen. Man erkennt, für die Messung mit blockiertem Laser (blau), einen steilen Anstieg und einen exponentiellen Abfall des Stroms. Die Messung mit optischer Anregung (rot) zeigt das gleiche Verhalten wie die bei blockiertem Laser, besitzt aber zusätzlich noch eine zusätzliche Stromspitze beim Auftreffen des Lasers auf die Probe. Zur Analyse des Lasereinflusses auf den Strom wird die Differenz (Abbildung 4.14) dieser beiden Messungen für verschiedene Timings des Laserpulses verglichen und untersucht.

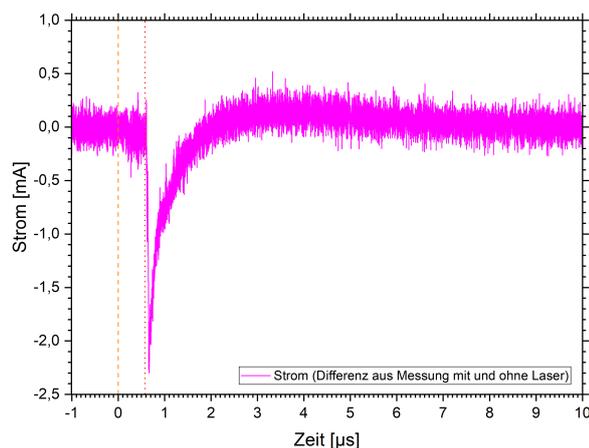


Abbildung 4.14: Stromverlauf in Abhängigkeit der Zeit beim Auftreffen (rote gepunktete Linie) des Lasers auf die Probe berechnet aus der Differenz von Messung ohne und Messung mit Laser aus Abbildung 4.13.

Betrachtet man Abbildung 4.14 sieht man den Differenzstrom aus der Messung mit und ohne Laser, also nur noch den Strom der alleine vom Laserpuls hervorgerufen wird. Auf den ersten Blick hat dieser einen ähnlichen Verlauf wie der Strom des pyroelektrischen Effekts, der in Abbildung 4.4 gezeigt wurde. Man kann aber erkennen, dass der Strom erst nach ca. $6 \mu\text{s}$, nach Erreichen des Maximalstroms, auf $0 \mu\text{A}$ zurück geht. Im Gegensatz zu ca. $2 \mu\text{s}$ aus dem ersten Experiment, womit der pyroelektrische Effekt gezeigt wurde.

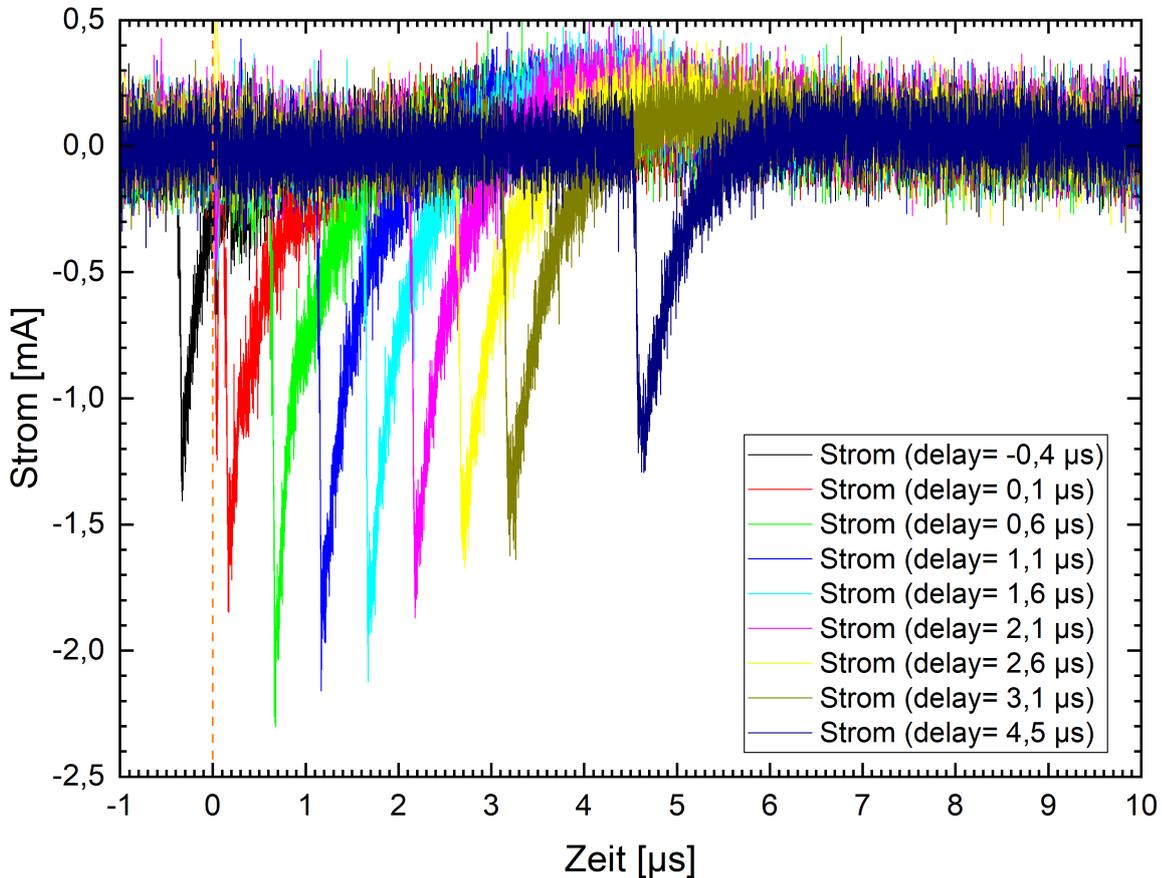


Abbildung 4.15: Die Stromverläufe für verschiedene Delays zwischen Spannungspuls $t = 0 \mu\text{s}$ und Auftreffen des Lasers auf die Probe.

In Abbildung 4.15 sieht man die Stromkurven für verschiedene Delays. Es ist zu sehen, dass wenn der Laser vor dem Beginn des Spannungspulses auftritt, der Spitzenstrom ca. $-1400 \mu\text{A}$ erreicht. Beim Laserpuls, der dann mit einem Delay von $0,1 \mu\text{s}$ auftritt steigt dieser Strom dann um ca. 50% an und erreicht für ein Delay von $0,6 \mu\text{s}$ ein Maximum bei ca. $-2300 \mu\text{A}$. Für alle weiteren Delays scheint der Spitzenstrom nahezu exponentiell mit zunehmender Verzögerung wieder abzufallen. Nur allein durch den pyroelektrischen Effekt kann man dieses Verhalten nicht erklären, denn dieser sollte am größten sein, wenn auch die Nettopolarisation am größten ist, was vor dem Beginn des Spannungspulses der Fall ist. Denn: Zu diesem Zeitpunkt sind praktisch alle Domänen durch den Puls B in die selbe Richtung ausgerichtet. Sobald der Spannungspuls D beginnt fangen die Dipole in den Domänen an ihr Dipolmoment zu verringern und der pyroelektrische Beitrag sollte immer kleiner werden.

Aus dem Integral des Stroms über die Zeit erhält man die geflossene Ladung. Dieses ist, wie in Gleichung 3.2 zu sehen, ausschlaggebend für die Polarisation und wird dazu verwendet zu untersuchen, ob der Laserpuls einen Beitrag zur Polarisation leistet.

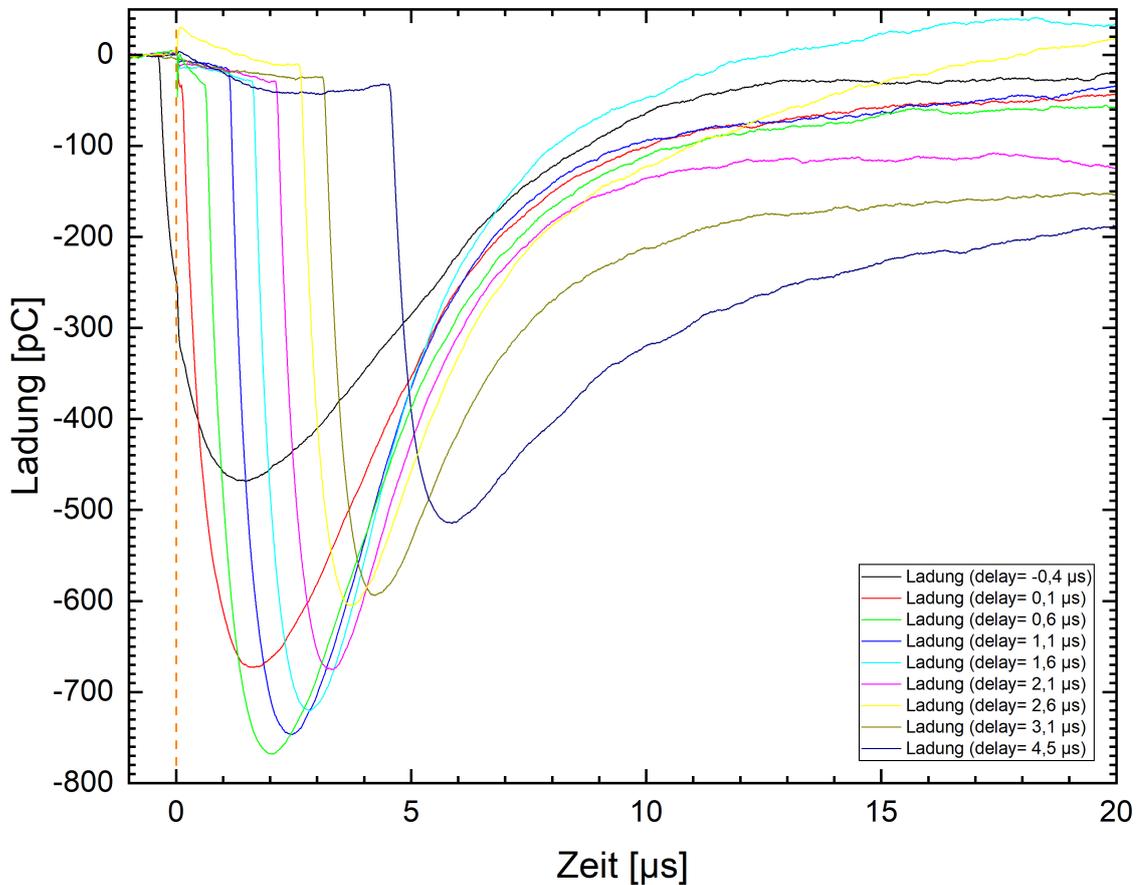


Abbildung 4.16: In dieser Grafik sind die Ladungskurven, also das Integral des Stroms über die Zeit, aus den verschiedenen Stromverläufen aus Abbildung 4.15 dargestellt. Zudem wurde eine Baseline subtrahiert.

In Abbildung 4.16 sind die Ladungsverläufe für die verschiedenen Delays zwischen Beginn des Spannungspulses D und dem Auftreffen des Lasers dargestellt. Betrachtet man die Ladungsspitzenwerte folgen diese dem selben Verlauf wie auch die Spitzenströme aus Abbildung 4.15. Für das Auftreffen des Lasers vor dem Spannungspuls ist dieser am geringsten steigt dann mit zunehmenden Delay, während für den Puls mit einem Delay von $0,6\ \mu\text{s}$ ein Maximum erreicht wird und fällt danach wieder ab. Vergleicht man die Nettoladung nach $20\ \mu\text{s}$ fällt auf, dass diese nicht für den Laserpuls am größten ist, der auch den größten Spitzenstrom und die größte Spitzenladung aufweist, sondern für den mit dem längsten Delay. Deshalb wird im nächsten Kapitel der Einfluss des Lasers mit einem festen Delay zu einem Zeitpunkt am Ende des eigentlichen Spannungspulses mit unterschiedlichen Feldstärken untersucht.

4.4 Spannungsabhängiger Einfluss des Laserpulses auf die Ladung

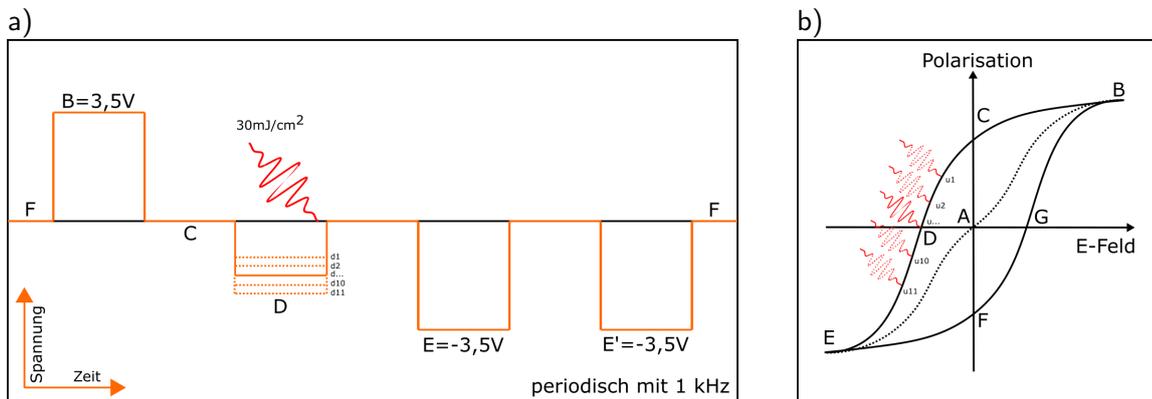


Abbildung 4.17: a) Die schematische Darstellung der angelegten Pulssequenz: Zuerst wird ein positiver Puls (B), welcher mit einer Spannung die Polarisation der Probe positiv sättigt, angelegt. Dann folgt ein Puls ($d_1 - d_{11}$) in negativer Richtung, an dessen Ende die optische Anregung durch den Laser stattfindet. Zum Schluss folgen noch zwei Pulse zur Sättigung mit negativer Spannung. b) Die korrespondierenden Zustände in der Polarisationshysteresekurve und bei welchem Zustand die Probe optisch angeregt wird.

Das Ziel dieser Messung ist es herauszufinden, welche Auswirkungen der Laserpuls hat während er bei verschiedenen Polarisationszuständen innerhalb unterschiedlicher Feldstärken auf die Probe trifft.

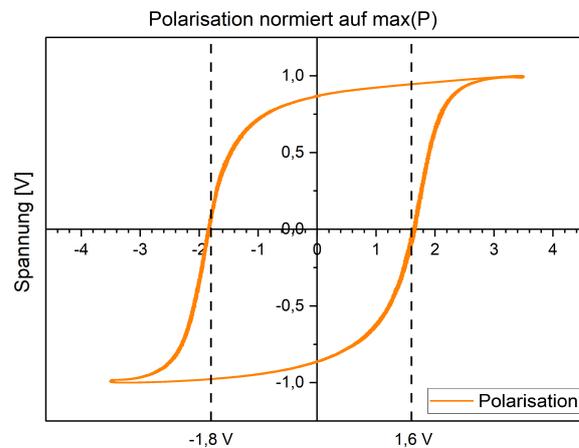


Abbildung 4.18: Die Hysteresekurve des gemessenen Kontakts. Das Koerzitivfeld beträgt $-1,8\text{ V}$ in negativer Richtung und $1,6\text{ V}$ in positiver Richtung. Eine Sättigung der Polarisation findet bei $\pm 3,5\text{ V}$ statt.

Dazu wird die Pulssequenz aus Abbildung 4.17 an die Probe angelegt. Der Puls B dient, wie auch in den Messreihen zuvor, zur vollständigen Polarisierung der Probe. Der Puls D wird, für eine Spannungsserie, von $d_1 - d_{11}$ in der Spannung variiert und der Laser, mit einer festen Fluenz von 30 mJ cm^{-2} ca. $2,5\text{ }\mu\text{s}$ vor Ende des Pulses D auf die Probe gelenkt. Dabei wird der Einfluss des Laserpulses, anders als bei den vorherigen Messungen, indirekt gemessen, so dass dadurch störende Effekte wie der, in Kapitel 4.1 gezeigte, pyroelektrische Effekt an dieser Stelle keinen Einfluss mehr auf die Messung haben sollte. Dazu wird der Schaltstrom aus der Differenz aus zwei Sättigungspulsen (E und E') ermittelt, dies bezeichnet man auch als Merz Technik [31].

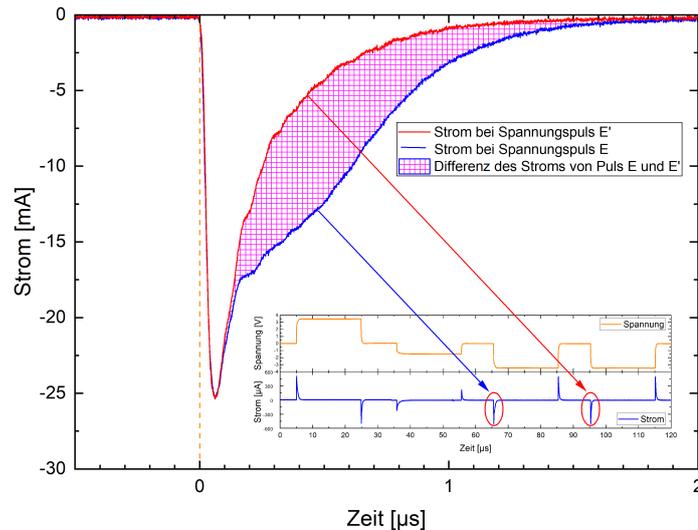


Abbildung 4.19: Stromverlauf des Sättigungspulses E (blau) und des Sättigungspulses E' (rot). Jeweils auf den Beginn des Spannungspulses $t = 0 \mu$ s (orange gestrichelte Linie) verschoben. Die violett schraffierte Fläche ist die Differenz aus dem Strom am Puls E und E'.

In Abbildung 4.19 sieht man den Schaltstrom am Puls E, dieser setzt sich zusammen aus dem Strom um vorhandene elektrische Kapazitäten zu laden und dem eigentlichen Schaltstrom, der durch die Umpolarisation des Ferroelektrikums entsteht. Der Strom beim Puls E' in Abbildung 4.19 beinhaltet dagegen nur noch den Strom, der elektrischen Kapazitäten, da die Polarisierung schon während Puls E stattgefunden hat.

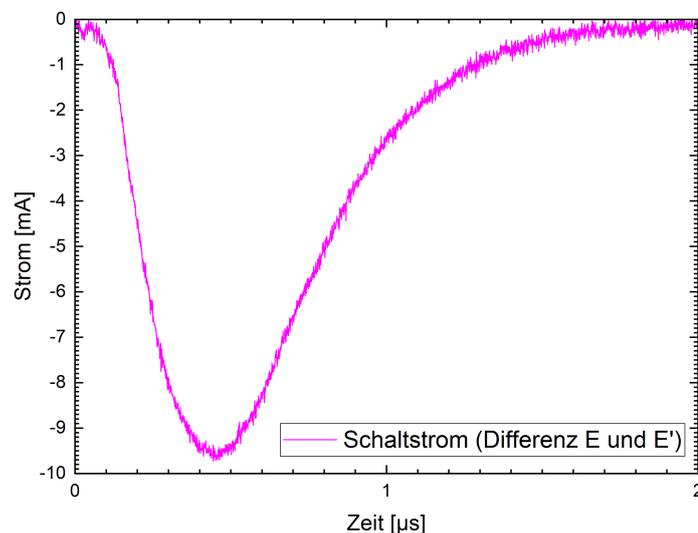


Abbildung 4.20: Die violette Kurve zeigt die Differenz E und E' der Stromverläufe aus Abbildung 4.19.

Die Differenz aus E und E', die in Abbildung 4.20 dargestellt ist, enthält somit nur noch den eigentlichen Schaltstrom des Ferroelektrikums. Man erkennt einen Steilen Anstieg des Stroms mit einem darauffolgend exponentiellen abklingen des Stroms. Dieses Verhalten ist charakteristisch für das Schaltverhalten von Ferroelektrika und wurde auch schon von Ishibashi und Takagi [9] beschrieben und modelliert.

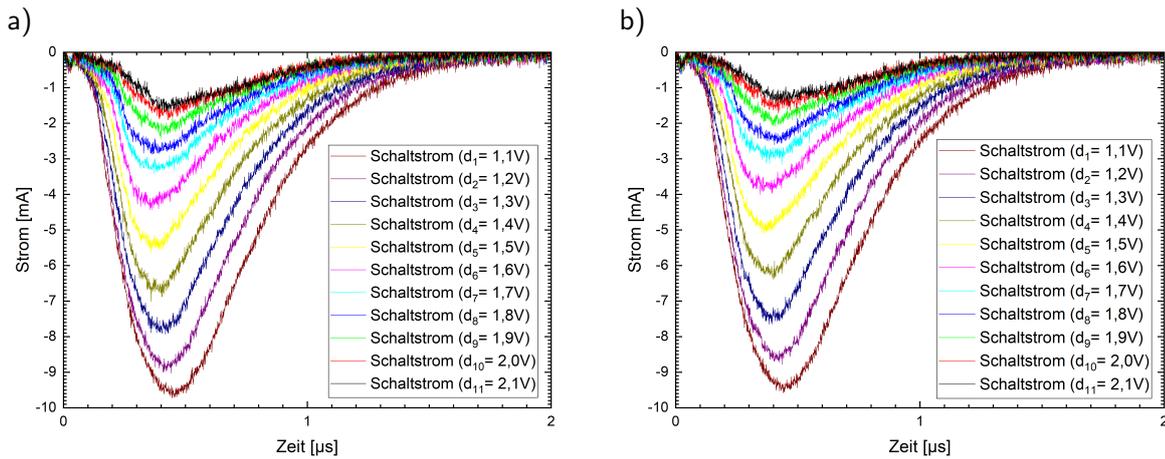


Abbildung 4.21: Der ferroelektrische Schaltstrom beim Puls E, berechnet aus der Differenz des Stroms von Puls E und E', jeweils für a) die Messreihe ohne Laserpuls bei Puls D und b) mit Laserpuls bei Puls D.

Man erkennt dass die Stromverläufe für verschiedene Spannungen ähnlich verlaufen, aber sich in ihrer Größe unterscheiden. Für kleine Spannungen $d_1 - d_{11}$ am Puls D ist der Schaltstrom am Puls E größer und nimmt mit zunehmenden Spannungen am Puls D ab. Trägt man jetzt den Spitzenstrom für diese beiden Messungen über die jeweilige Spannung beim Puls D auf bekommt man eine Spannungsabhängigkeit in der man den Einfluss des Lasers, auf die Ladungsmenge beim Puls D, mit der Messung ohne Laser vergleichen kann.

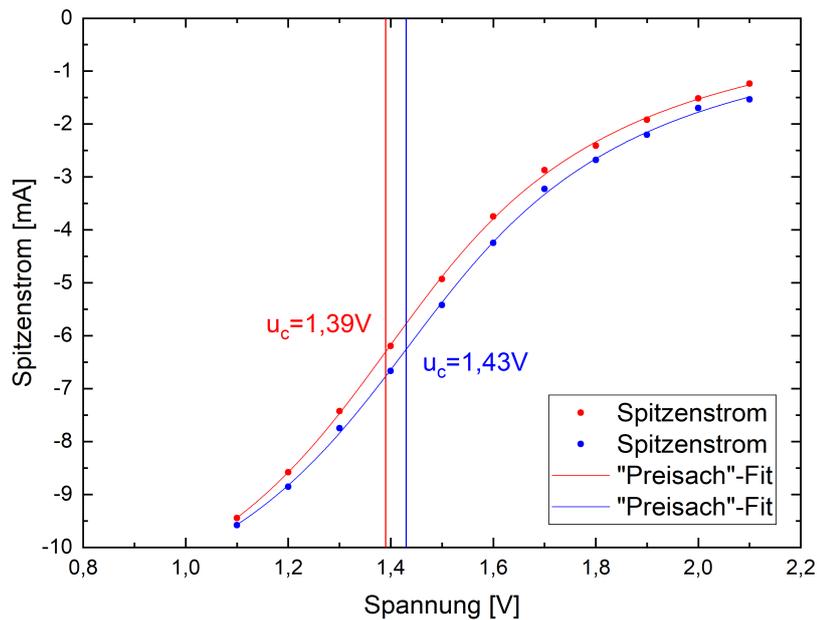


Abbildung 4.22: Der Spitzenstrom aus den Messungen mit Laser(rot) und ohne Laser(blau) geplottet über die jeweilige Spannung ($d_1 - d_{11}$). Gefittet in der jeweiligen Farbe mit der Funktion 4.1. Das beiden senkrechten Linien kennzeichnen die so ermittelten Koerzitivfelder.

Damit erhalten wir (Abbildung 4.22) für beide Messreihen einen sigmoidalen Verlauf der Maximalströme. Wobei anzumerken ist, dass die Maximalströme (betrachtet als Absolutwert) für die Messung mit Laser immer kleiner sind als für die Messung ohne Laser. Die jeweiligen Datenpunkte der beiden Messungen wurden nun mit einer modifizierten Funktion von Bartic [32] gefittet, der dieses Model basierend auf einer ferroelektrischen Interpretation des Preisach Modells für Hysteresen

entwickelt hat, und damit dann das Koerzitivfeld u_c ermittelt (y_0 , f und a sind Fitparameter und u die Spannung): [32]

$$I_{max}(u) = y_0 + \frac{(f * atan(a * (u - u_c)))}{\pi} \quad (4.1)$$

Wie man sieht ist das so ermittelte Koerzitivfeld für die Messung mit Laser ($u_c = 1,39V$) geringer als für die Messung ohne Laser ($u_c = 1,43V$). Ob der Laserpuls am Puls D die Schaldynamik am Puls E verändert hat, indem er vielleicht die Nukleation zugunsten vom Wachstum weniger aber dafür größeren Domänen begünstigt hat überprüfen wir indem wir die Ladungen des optisch angeregten und nicht optisch angeregten Pulses D, für die Messung mit $d_5 = 1,5V$ vergleichen.

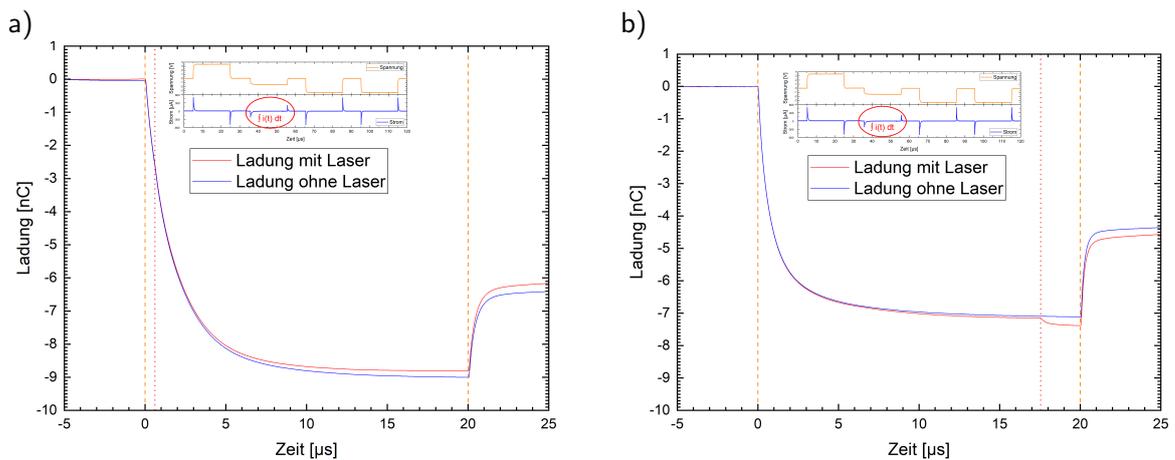


Abbildung 4.23: Ladungsverlauf am Spannungspuls D für die Messung mit optischer Anregung durch den Laser (rot) und die Messung bei blockiertem Laser (blau). Die orangen gestrichelten Linien markieren den Beginn ($t=0\mu s$) und das Ende ($t=20\mu s$) des Spannungspulses und die rot gepunktete Linie ist der Zeitpunkt bei dem der Laser auf die Probe trifft. a) Messung mit Laserpuls beim Beginn des Spannungspulses aus Kapitel 4.3 mit $0,6\mu s$ Delay b) Messung mit Laserpuls kurz vor Ende des Spannungspulses mit $17,5\mu s$ Delay.

Man erkennt beim Vergleich der beiden Ladungskurven in Abbildung 4.23.b, dass diese zu Beginn nahezu gleich ansteigen, obwohl sie zu späteren Zeitpunkten auseinander laufen. Erst beim Auftreffen des Laserpulses steigt die Ladung für die Messung mit Laser noch ein weiteres mal an und bleibt im weiteren Verlauf auf diesem höheren Niveau weitestgehend stabil. Dies deckt sich auch mit dem Ergebnis aus Kapitel 4.3, bei dem die meiste Ladung für Laserpulse mit einem größeren Delay zum Spannungspulsbeginn erhalten blieb. Wie zu sehen ist, bleibt die zusätzliche Ladung auch nach Abschalten des Spannungspulses erhalten. Diese zusätzliche erhaltene Ladung ist ein Anzeichen für die Bildung weiterer permanenter Dipole, also dem Polarisieren des Ferroelektrikums. Das elektrische Feld kann das Material aber nur soweit polarisieren bis die Domänenwände eine weitere Sättigung der Polarisation bremsen. Der Laser ist in der Lage durch eingebrachte Wärme oder eine kurzzeitige Verringerung der Gitterkonstante diese zusätzliche Barriere, durch eine Aufweichung der Domänenwände zu überwinden, wodurch eine weitere Domänenwachstumdynamik begünstigt wird. Dass diese Ladung bei Laserpulsen mit früheren Delays zum Beginn des Spannungspulses nicht erhalten bleibt und sogar die Gesamtladung mit Laserpuls geringer ist (Siehe Abbildung 4.23.a), liegt vermutlich am Ablauf des Polarisationsprozesses des Ferroelektrikums, wie es in Kapitel 2.3 beschrieben wurde. Trifft der Laserpuls zu Beginn des Spannungspulses auf die Probe wird die Polarisation entstandener Dipole verringert und so entstehen sehr viele kleine Domänen mit zufälliger Ausrichtung anstatt wenigen großen, wodurch die Nukleationsdynamik beeinflusst wird und viele kleine Domänen mit vielen Domänenwänden entstehen.

4.5 Vergleich charakteristischer Zeitkonstanten

Um die einzelnen Zeitkonstanten zu vergleichen wurden diese zunächst für den Schaltstrom eines Sättigungspulses ermittelt, wie es in Abbildung 4.24 dargestellt ist. Daraus ergeben sich 2 charakteristische Zeitkonstanten, eine für den Anstieg des Stroms ($\tau_{Anstieg} = 0,24\mu\text{s}$) während der ersten $0,3\mu\text{s}$ und eine für den Abfall ($\tau_{Abfall} = 0,5\mu\text{s}$) für den Bereich von $0,6\mu\text{s}$ bis $1,1\mu\text{s}$.

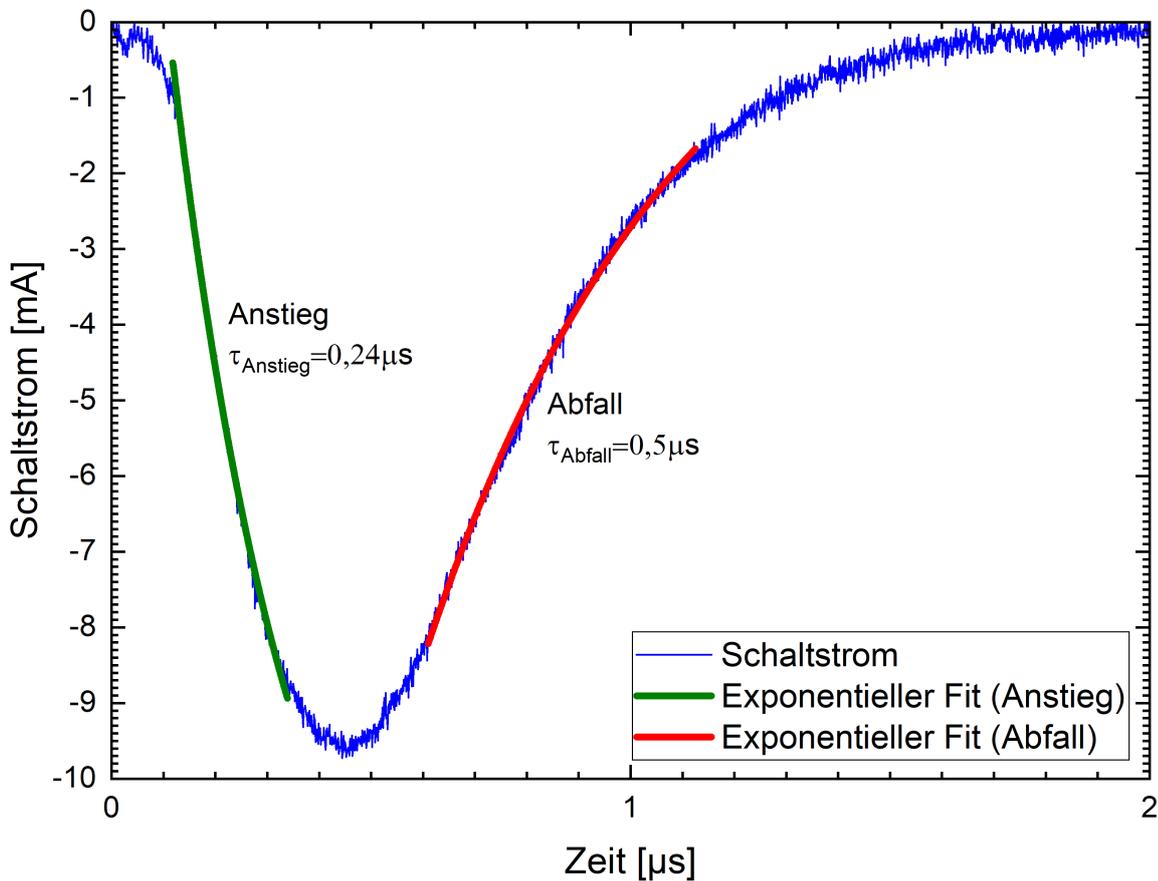


Abbildung 4.24: Charakteristische Zeitkonstanten für den Anstieg und Abfall des Schaltstroms.

Die ermittelte Zeitkonstante für die hervorgerufenen elektrischen Ströme durch den Laser innerhalb eines Spannungspulses beträgt $0,4\mu\text{s}$ (Abbildung 4.25.b). Zieht man die Zeitkonstante des Stroms von $0,14\mu\text{s}$ (Abbildung 4.25.a) ab, die zuvor dem pyroelektrischen Effekt zugeordnet wurde, erhält man schließlich eine Zeitkonstante von $0,26\mu\text{s}$ für den Strom, der durch den Laserpuls zusätzlich erzeugt wurde.

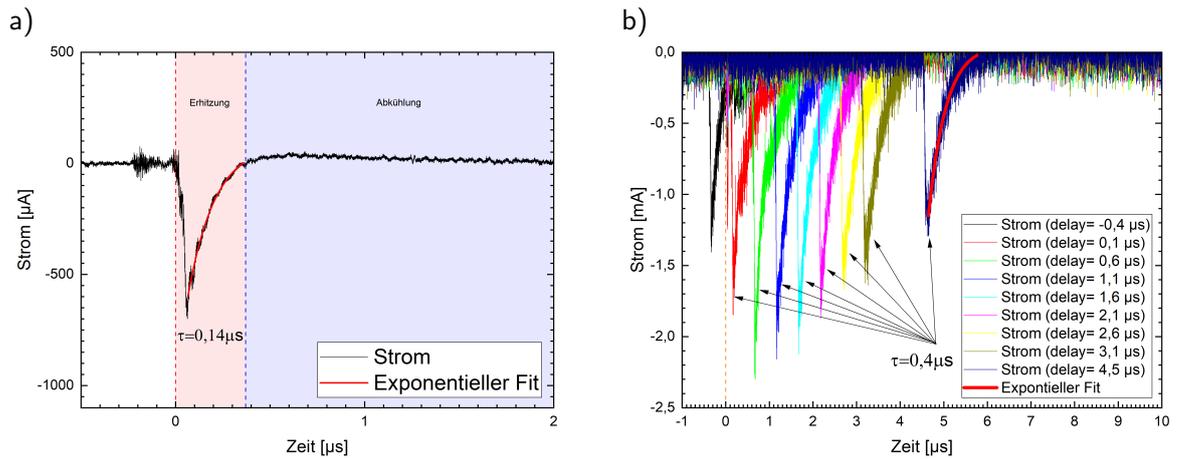


Abbildung 4.25: Ermittelte Zeitkonstante a) für den pyroelektrischer Effekt b) Zeitkonstante, für den vom Laser hervorgerufenen Strom, innerhalb eines Spannungspulses.

Dies weist darauf hin, dass der Laserpuls den Polarisationsprozess so beeinflusst wie er sich auch am Anfang des Polarisationspulses abspielt, da sich die beiden Zeitkonstanten sehr ähneln. Dies bestätigt die Vermutung aus Kapitel 4.4, dass die Laserpulse die Nukleationsdynamik begünstigen und damit zwar den Spitzenstrom vergrößern, aber auch durch das Vorhandensein von mehr Domänenwänden, im Gegensatz zum Schaltvorgang ohne Laser, der weitere Polarisationsprozess verlangsamt wird. Somit sinkt das Koerzitivfeld (Abbildung 4.22) sowie die Sättigungspolarisation (Abbildung 4.23.a).

5 Fazit und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der Laserpuls die zuvor polarisierte PZT Probe erhitzt und so einen pyroelektrischen Strom erzeugt. Dieser Strom ist proportional zur Fluenz des Lasers und klingt nach ca. $2\ \mu\text{s}$ wieder vollständig ab. Die Nettoladungsmenge um die sich die Oberflächenladung nach dieser Zeit verringert hat, lässt auf eine Depolarisation der Probe schließen und nimmt quadratisch mit der Fluenz des Lasers zu. Mithilfe eines zeitaufgelösten Röntgenbeugungs-Experiments ist es möglich über die zeitliche Veränderung des Debye-Waller-Faktors, welcher sich bei zunehmender Temperatur in einer Intensitätsschwächung des Bragg-peaks niederschlägt und ein Maß für die Wärmebewegung der Kristallatome ist [33], dies zu verifizieren und zu quantifizieren. Bei der Messung der Zeitabhängigkeit des Lasers während der Schaltdynamik misst man einen Strom, der einen Anteil des pyroelektrischen Effekts enthält aber auch in Abhängigkeit zum Zeitpunkt des Auftreffens des Lasers in Bezug auf den Beginn des Spannungspulses aufweist. Der höchste Spitzenstrom wird dabei für eine Verzögerung von $0,6\ \mu\text{s}$ zwischen Laserpuls und Beginn des Spannungspulses gemessen. Dies fällt zusammen mit dem Auftreten des Spitzenwertes des Schaltstroms. In [29] wurde schon gezeigt, dass das Maximum des Schaltstroms und das Maximum der Verzerrung des Gitters zur selben Zeit auftreten. Das bedeutet, dass sich zu diesem Zeitpunkt der größte Teil der Zentralkationen nahe dem Zentrum der Einheitszelle befinden, wodurch eine Umpolarisation vereinfacht wird und der Laserpuls die notwendige Energie liefern kann um die Potentialbarriere zu überwinden. Für größer werdende Delays reduziert sich der Spitzenstrom immer weiter, da der Großteil der Domänen zu diesem Zeitpunkt schon umpolarisiert wurde. Die zusätzlich durch den Laserpuls geflossene Ladung, die nach Beendigung des Schaltprozesses übrig bleibt, zeigt aber ein gegenteiliges Verhalten im Vergleich zu dem Verlauf der Maximalströme. Diese ist nicht für die Laserpulse am größten, die während des Maximums des Schaltstroms des Ferroelektrikums auftreten, sondern wird größer für Laserpulse, die zum Ende der eigentlichen Schaltdynamik auf die Probe treffen. Dies kann damit erklärt werden, dass der Laser zu Beginn des Umschaltprozesses die Nukleationsdynamik beeinflusst, wodurch sich viele kleine Domänen bilden, die insgesamt einen größeren Spitzenstrom beim Umschalten erzeugen, aber auch den weiteren Umschaltprozess durch diese erhöhte Anzahl an Domänenwänden verlangsamen. Dies zeigt auch das letzte Experiment bei dem der Laserpuls erst weit nach dem Abschluss der initialen Schaltdynamik des Ferroelektrikums auf die Probe gelenkt wurde. Zu diesem Zeitpunkt ist die Nukleation und das Domänenwachstum schon soweit abgeschlossen, dass sich die Anzahl der Domänen nicht mehr stark vergrößert. Die Barriere, die die Domänenwände darstellen kann noch überwunden werden und somit die Polarisation durch die Bewegung dieser Domänenwände vergrößert werden. Der Vergleich der charakteristischen Zeitkonstanten zeigt, dass die Zeitkonstanten des vom Laserpuls hervorgerufenen Stroms mit der Zeitkonstante des Schaltstroms des Ferroelektrikums innerhalb der ersten $0,3\ \mu\text{s}$ vergleichen lässt und somit wahrscheinlich eher Prozesse begünstigt die während des Beginns des Umschaltprozesses auftreten. Ein zeitaufgelöstes Röntgenbeugungs-Experiment, bei dem die Verbreiterung des Bragg-peaks während des Polarisationsvorgangs untersucht wird, kann einen detaillierteren Einblick des Lasers auf den Umpolarisationsprozess bieten. Verbesserungen hinsichtlich des Aufbaus und der Durchführungen des Experiments wären zum einen die Verbesserung der Proben-Lebensdauer um ein bis zwei Größenordnungen. Die untersuchte Probe verliert nach $1 \cdot 10^6$ Zyklen ca. 30 % ihrer anfänglichen Sättigungspolarisation, was für zeitaufgelöste Röntgenexperimente aufgrund der langen Messzeiten nicht ausreichend ist. Generell würden sich die elektrischen Daten innerhalb einer Messreihe besser vergleichen lassen. Zudem wäre es möglich, verschiedene Messreihen an

einem einzelnen Probenkontakt durchzuführen, wodurch deren Verhalten untereinander noch besser in Relation gesetzt werden kann. Zum anderen sollte die Gesamte RC -Zeitkonstante des Messaufbaus verringert werden, was sowohl durch eine Verringerung der Größe des Probenkontakts realisiert werden kann, der hauptsächlich zum Kapazitiven Teil dieser beiträgt. Durch Verwenden eines 50 Ohm oder auch niedrigeren Messwiderstands kann der Strom genauer bestimmt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] D. A. Buck. Ferroelectrics for Digital Information Storage and Switching. PhD thesis, MASSACHUSETTS INST OF TECH CAMBRIDGE DIGITAL COMPUTER LAB, 1952.
- [2] Wolfgang. Demtröder. Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg and Imprint and Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 7. aufl. 2017 edition, 2017.
- [3] Rudolf Gross and Achim Marx. Festkörperphysik. OLDENBOURG WISSENSCHAFTSVERLAG, 2014.
- [4] Charles F. Pulvari and Antonio S. de La Paz. Phenomenological theory of polarization reversal in ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals. Journal of Applied Physics, 37(4):1754–1763, 1966.
- [5] David J. White. Models for switching in ferroelectrics. Journal of Applied Physics, 32(6):1169, 1961.
- [6] H. H. Wieder. Model for switching and polarization reversal in colemanite. Journal of Applied Physics, 31(1):180–187, 1960.
- [7] G.S. Zhdanov. Crystal physics. 1965.
- [8] A. N. Kolmogorov. Zur statistik der kristallisationsvorgänge in metallen. Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat., 1:355–359, 1937.
- [9] Yoshihiro Ishibashi and Yutaka Takagi. Note on ferroelectric domain switching. Journal of the Physical Society of Japan, 31(2):506–510, 1971.
- [10] H. Khanbareh. Expanding the functionality of piezo-particulate composites.
- [11] Stefan Roth and Achim Stahl. Elektrizität und Magnetismus: Experimentalphysik - anschaulich erklärt. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1. auflage 2018 edition, 2018.
- [12] C. R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhan, and R. Vaish. Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications. Energy Environ. Sci., 7(12):3836–3856, 2014.
- [13] Ronald E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. Nature, 358(6382):136–138, 1992.
- [14] Wikipedia. <https://de.wikipedia.org/wiki/blei-zirkonat-titanat>, abgerufen am 27.06.2021.
- [15] Nicole A. Benedek and Craig J. Fennie. Why are there so few perovskite ferroelectrics? The Journal of Physical Chemistry C, 117(26):13339–13349, 2013.
- [16] D. J. Jung and J. F. Scott. Switching kinetics and fringing field effects of nano-integrated ferroelectrics. Ferroelectrics, 334(1):285–298, 2006.

- [17] Fei Guo, Yaping Liu, and Shifeng Zhao. The modification of contribution: electric conductivity, dielectric displacement and domain switching in ferroelectric hysteresis loops. Applied Physics A, 126(12), 2020.
- [18] Li Jin, Fei Li, and Shujun Zhang. Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: Comprehension of the material properties and structures. Journal of the American Ceramic Society, 97(1):1–27, 2014.
- [19] S. P. Beckman, Xinjie Wang, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt. Ideal barriers to polarization reversal and domain-wall motion in strained ferroelectric thin films. Physical Review B, 79(14), 2009.
- [20] Karin M. Rabe, Charles H. Ahn, and Jean-Marc Triscone. Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective, volume 105 of Topics in Applied Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [21] Thomsen, Grahn, Maris, and Tauc. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. Physical review. B, Condensed matter, 34(6):4129–4138, 1986.
- [22] Daniel Schick, Marc Herzog, André Bojahr, Wolfram Leitenberger, Andreas Hertwig, Roman Shayduk, and Matias Bargheer. Ultrafast lattice response of photoexcited thin films studied by x-ray diffraction. Structural dynamics (Melville, N.Y.), 1(6):064501, 2014.
- [23] C. Röhr. Di-, ferro-, piezo- und pyro-elektrika: – grundlagen – strukturen – eigenschaften – anwendungen –, 12.2019.
- [24] Radiant Technologies, Inc. Platinized wafer product specifications. <https://www.ferrodevices.com/download/128/wafers/5227/platinized-silicon-wafer-specifications.pdf>, abgerufen am 31.08.2021.
- [25] Christelle Larodia Tchoumba Kwamen. Investigating the Dynamics of Polarization Reversal in Ferroelectric Thin Films by Time-Resolved X-ray Diffraction. Dissertation, Universität Potsdam, Potsdam, 2018.
- [26] C. B. Sawyer and C. H. Tower. Rochelle salt as a dielectric. Physical Review, 35(3):269–273, 1930.
- [27] Konstantin Drozhdin. Stochastic resonance in ferroelectric tgs crystals.
- [28] A. Tawfik. Elastic properties and sound wave velocity of pzt transducers doped with ta and la. Journal of the American Ceramic Society, 68(12):C–317–C–319, 1985.
- [29] R. Gaska, M. S. Shur, and A. D. Bykhovski. Pyroelectric and piezoelectric properties of gan-based materials. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, 4(S1):57–68, 1999.
- [30] Christian Rendl, Patrick Greindl, Michael Haller, Martin Zirkl, Barbara Stadlober, and Paul Hartmann. Pyzoflex. In Rob Miller, Hrvoje Benko, and Celine Latulipe, editors, Proceedings of the 25th annual ACM symposium on User interface software and technology - UIST '12, page 509, New York, New York, USA, 2012. ACM Press.
- [31] Walter J. Merz. Switching time in ferroelectric batio 3 and its dependence on crystal thickness. Journal of Applied Physics, 27(8):938–943, 1956.
- [32] Andrei T. Bartic, Dirk J. Wouters, Herman E. Maes, Jürgen T. Rickes, and Rainer M. Waser. Preisach model for the simulation of ferroelectric capacitors. Journal of Applied Physics, 89(6):3420–3425, 2001.

-
- [33] P. Debye. Interferenz von röntgenstrahlen und wärmebewegung. Annalen der Physik, 348(1):49–92, 1913.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig und ohne Hilfe Dritter verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden nicht verwendet. Die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Abschnitte sind als solche kenntlich gemacht. Diese Bachelorarbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen und wurde auch nicht veröffentlicht.

Potsdam, 22.9.2021

(Alexander Vogel)