Institut für Angewandte Physik / Photophysik
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

Ferroelektrische Lithografie auf magnesiumdotierten Lithiumniobat-Einkristallen

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

vorgelegt von
Alexander Haußmann
geboren am 12.12.1980 in Lauchhammer

Dresden 2011

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Eingereicht am 25.01.2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Lukas M. Eng

2. Gutachter: Prof. Dr. Ekhard K. H. Salje

Verteidigt am 17.03.2011

Kurzfassung

Die Ferroelektrische Lithografie ist ein im letzten Jahrzehnt entwickeltes Verfahren zur gezielten Steuerung des Aufbaus von Nanostrukturen auf ferroelektrischen Oberflächen. Hierbei wird ausgenutzt, dass die unterschiedlich orientierte Spontanpolarisation des Materials in den einzelnen Domänen zu einer charakteristischen Variation der Oberflächenchemie führt.

Die vorliegende Dissertation behandelt die Umsetzung dieses Ansatzes zur gezielten und steuerbaren Deposition von Nanostrukturen aus Edelmetallen oder organischen Molekülen. Diese Deposition erfolgte mittels einer nasschemischen Prozessierung unter UV-Beleuchtung auf magnesiumdotierten, einkristallinen Lithiumniobat-Substraten. Als typisches Ergebnis zeigte sich sowohl für in Wasser gelöste Silber-, Gold- und Platinsalze als auch für wässrige Lösungen des organischen Fluoreszenzfarbstoffs Rhodamin 6G eine bevorzugte Abscheidung des Materials an den 180°-Domänenwänden auf der Substratoberfläche. Dabei beginnt die Abscheidung in Form einzelner Nanopartikel innerhalb eines $150 - 500\,\mathrm{nm}$ breiten Streifens parallel zur Domänenwand. Bei fortgesetzter Beleuchtung erfolgt ein weiteres Wachstum der Kristallite bis zur ihrer gegenseitigen Berührung. Damit ermöglicht dieser Abscheideprozess den Aufbau organischer oder metallisch polykristalliner Nanodrähte mit Abmessungen um $100\,\mathrm{nm}$ in Breite und Höhe. Die Länge ist lediglich durch die Probenabmessungen begrenzt.

Die so erzeugten Strukturen wurden im Rahmen der experimentellen Arbeiten topografisch, elektrisch und optisch charakterisiert. Am Beispiel einzeln kontaktierter Platindrähte konnte dabei deren annähernd ohmsches Leitfähigkeitsverhalten nachgewiesen werden. Zudem reagiert der Widerstand eines solchen Platin-Nanodrahtes sehr sensitiv auf Änderungen des umgebenden Gasmediums, was die Eignung solcher Strukturen für die Integration in künftige Sensorbauelemente unterstreicht.

Weitergehende Untersuchungen beschäftigten sich mit der Klärung der Ursachen dieser sogenannten Domänenwanddekoration. Hierzu wurde die Lage der abgeschiedenen Strukturen mit dem zu Grunde liegenden Domänenmuster verglichen. Bis auf wenige Ausnahmen wurde dabei eine auf die Domänengrenze zentrierte, symmetrische Bedeckung nachgewiesen. Als Erklärungsansatz wird die Trennung der photoinduzierten Elektron-Loch-Paare durch das elektrostatische Feld der Polarisations- und Abschirmladungen diskutiert. Diese führt zur Ladungsträgerakkumulation und erhöhten chemischen Reaktivität an den Domänengrenzen.

Abstract

Ferroelectric lithography is a method for a controlled assembly of nanostructures on ferroelectric surfaces, which has has been established throughout the last decade. It exploits the characteristic variations in surface chemistry arising from the different orientations of the spontaneous polarisation within the separate domains.

The scope of this thesis is the application of that approach for the directed and controlled deposition of nanostructures consisting of noble metals or organic molecules. For this deposition, a wet chemical processing under UV illumination was carried out on magnesium doped lithium niobate single crystals. As a typical result, the decoration of 180° domain walls was observed for aqueous solutions of silver, gold and platinum salts as well as for the dissolved organic fluorescent dye Rhodamine 6G. The deposition starts within a stripe of $150 - 500\,\mathrm{nm}$ in width parallel to the domain wall. Under continuing illumination, the crystallites grow further until they finally touch each other. Using this technique, organic or metallic polycrystalline nanowires with dimensions in the range of 100 nm in width and height can be assembled. Their length is only limited by the sample size.

These nanostructures were characterised in respect of their topographical, electrical and optical properties. In the case of contacted single platinum wires an electrical conduction was measured, which showed approximately ohmic behaviour. It was also shown that the resistance of such a platinum nanowire is very sensitive to changes in the surrounding gas medium. This emphasises the suitability of such structures for integration in future sensor devices.

Further experiments were carried out to investigate the physical background of the observed domain wall decoration. For this, the positions of the deposited structures were compared with the underlying domain structure. Apart from few exceptions, a symmetric deposition centered at the domain wall was observed. As a starting point for explanation, the separation of electron-hole-pairs by the electrostatic field from polarisation and screening charges is discussed. This process leads to charge carrier accumulation at the domain boundaries, thus enhancing the local chemical reactivity.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **5**

1 Einführung **9**

2 Grundlagen **15**
2.1 Ferroelektrizität 15
2.1.1 Allgemeine Eigenschaften 15
2.1.2 Domänen und Abschirmung 18
2.2 Lithiumniobat 21
2.2.1 Allgemeine Eigenschaften 21
2.2.2 Einfluss der Stöchiometrie 23
2.2.3 Hysterese, Domänen und Domänenstrukturierungsverfahren 28
2.2.4 Abbildung von Domänenstrukturen 40
2.3 Domänenspezifische Abscheidung und Ferroelektrische Lithografie 48
2.3.1 Elektrostatik 49
2.3.2 Oberflächenchemie und Ferroelektrische Lithografie . . 54
2.4 Rasterkraftmikroskopie 65
2.4.1 Piezoresponse-Kraftmikroskopie (PFM) 69
2.4.2 Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (KPFM) 78

3 Experimentelle Techniken und Messaufbauten **83**
3.1 Rasterkraftmikroskope 83
3.1.1 Topometrix Explorer 83
3.1.2 Aist-NT Smart SPM 1000 84
3.2 Optische Mikroskope 86
3.2.1 Jenaval 86
3.2.2 Axiovert 135 87
3.3 Probenmaterial 89
3.4 Photochemische Abscheidung 92

4 Experimentelle Ergebnisse 99
4.1 UV-unterstützte Polung 99
4.2 Photochemische Edelmetallabscheidung 102
4.2.1 Grundlegende Eigenschaften 102
4.2.2 Abhängigkeit von Stöchiometrie und Dotierung des $LiNbO_3$ 105
4.2.3 Einfluss von Konzentration und Belichtungszeit 105
4.2.4 Positionsvergleich mit Domänengrenze 114
4.3 Elektrische Charakterisierung von Platindrähten 116
4.3.1 Grundlegende Eigenschaften 116
4.3.2 Nanomechanisches Auftrennen 118
4.3.3 Sensitivität auf Umgebungsmedium 122
4.4 Photochemische Molekülabscheidung 126
4.4.1 Domänenwanddekoration mit Rhodamin 6G 126
4.4.2 Rhodamin 6G auf frisch gepolten Proben 129
4.4.3 Beta-Amyloid-Proteine 137

5 Diskussion 143
5.1 Domänenwanddekoration auf $LiNbO_3$ 143
5.1.1 Zusammenfassung der experimentellen Befunde 143
5.1.2 Schlussfolgerungen aus der elektrostatischen Feldverteilung 144
5.1.3 Photochemische Reaktionen bei der Abscheidung . . . 151
5.1.4 Lokale Strommessung an Domänenwänden 153
5.2 Transiente Phänomene auf frisch gepolten Proben 158
5.2.1 UV-induzierte Domänenmodifikation ohne externes Feld 158
5.2.2 Weitere Effekte bei Rhodamin 6G 159
5.3 Beta-Amyloid 161

6 Zusammenfassung und Ausblick 163
6.1 Zusammenfassung 163
6.2 Ausblick 166

Anhang 169
A.1 Elektrostatische Feldverteilung in periodisch gepoltem $LiNbO_3$ 169
A.1.1 Unendlich dünne Domänenwände 170
A.1.2 Endliche Domänenwandbreite 172
A.2 Elektrostatisches Potential außerhalb von periodisch gepoltem $LiNbO_3$ 175

Literaturverzeichnis **177**

Abbildungsverzeichnis **195**

Tabellenverzeichnis **199**

Abkürzungsverzeichnis **201**

Liste der Veröffentlichungen **203**

Danksagung **205**

Erklärung **207**

1 Einführung

Das 20. Jahrhundert war nachhaltig von der Entwicklung der Elektronik geprägt. Diese Schlüsseltechnologie schaffte nicht nur die Voraussetzungen für entscheidende Fortschritte in vielen anderen technischen und wissenschaftlichen Gebieten, sondern veränderte auch radikal die kulturellen Strukturen der menschlichen Gesellschaft. Mit Rundfunk und Fernsehen wurde bereits in den zwanziger und dreißiger Jahren unter Verwendung von Hochvakuum-Elektronenröhren als aktiven Bauelementen das Zeitalter der Massenmedien eröffnet. In diese Zeit fallen auch erste Forschungen an „Festkörperverstärkern“, z. B. die Konzeption des Feldeffekttransistors durch Edgar Lilienfeld an der Universität Leipzig [1]. Allerdings konnte das erste praktisch brauchbare Bauelement dieser Art erst nach der Überwindung immenser prozesstechnischer Schwierigkeiten im Jahr 1947 als Germanium-Bipolartransistor hergestellt werden. Dessen Entwickler John Bardeen, William Shockley und Walter Houser Brattain von den *Bell Labs* in New Jersey wurden daraufhin im Jahr 1956 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet [1].

Bereits wenige Jahre danach wurde erkannt, dass sich neben den Transistoren auch weitere Schaltungskomponenten auf demselben Substrat realisieren lassen. Dieses Konzept der Integration, in Verbindung mit der Miniaturisierung der einzelnen Bauelemente und der damit verbundenen Fertigungskostensenkung, bewirkte die rasante Weiterentwicklung elektronischer Schaltkreise in den letzten Jahrzehnten. So sind zu Beginn des 21. Jahrhunderts leistungsfähige Einzelplatzrechner, die digitale Aufzeichnung und Wiedergabe audiovisueller Medien sowie weltweite Daten- und Telekommunikationsnetzwerke allgemein verfügbar und haben im gesellschaftlichen Bewusstsein beinahe den Status einer Selbstverständlichkeit erreicht.

Ein exponentielles Wachstum der Komponentenanzahl pro Schaltkreis wurde bereits 1965 von Gordon Moore mit Verdopplungszeiten von einem Jahr vorhergesagt („*Moore*sches Gesetz“) [2]. Auch wenn später die Verdopplungszeiten auf zwei bzw. 1,5 Jahre erhöht wurden, gelang es der Halbleiterindustrie bisher, dieser exponentiellen Vorhersage zu folgen – wenngleich auch unter enormen

Anstrengungen. Bereits vor einigen Monaten wurde über die Integration von mehr als 2 Milliarden Transistoren in einen 21,5 mm mal 32,5 mm großen Prozessorschaltkreis basierend auf 65-nm-Technologie berichtet [3]. Gegenwärtiger Stand der Technik ist der 32-nm-Prozess für die CMOS-Technologie, d. h. der halbe mittlere Abstand zwischen periodischen Strukturen beträgt hier 32 nm.

Diese Fortschritte in Integration und Miniaturisierung wurden durch Weiterentwicklung der konventionellen Fotolithografie (derzeit als Immersionslithografie mit Laserstrahlung von 193 nm Wellenlänge) erzielt. Diese Methode ist ein typischer Vertreter der sogenannten *Top-down*-Verfahren in der Nanotechnologie[1], bei welchen die gewünschten Strukturen unter Einsatz optischer Belichtung (bzw. „Belichtung“ durch kürzerwellige elektromagnetische oder Teilchenstrahlung) oder mechanischer Werkzeuge gezielt aus größeren unstrukturierten Einheiten herausgearbeitet werden. Obwohl die Fotolithografie die ihr einstmals vorhergesagte Auflösungsgrenze weit unterbieten konnte und noch für einige Zeit die steigenden Anforderungen der Industrie bedienen können wird [4], sind bereits große Forschungsanstrengungen auf der Suche nach Alternativen unternommen worden [5]. Hierzu zählen insbesondere Röntgenlithografie als Schattenprojektion (*Proximity X-ray Lithography*), Lithografie mit extrem ultraviolettem Licht (*Extreme Ultraviolet Lithography, EUV*, $\lambda = 13{,}5\,\mathrm{nm}$), direktschreibende Elektronenstrahllithografie (*Electron-beam Direct-write Lithography*), Elektronen- und Ionenprojektionslithografie (*Electron Projection Lithography, EPL, Ion Projection Lithography, IPL*) sowie Nanoprägelithografie (*Nano Imprint Lithography*). Alle diese Verfahren besitzen ihre eigenen Vor- und Nachteile (sowohl technisch als auch marktwirtschaftlich), so dass sich bisher keines als ultimative Nachfolgemethode zur Fotolithografie etablieren konnte.

Komplementär zu diesen *top-down*-Ansätzen existieren Verfahren, welche Nanostrukturen durch das Zusammenfügen ihrer Komponenten aufbauen. Diese werden als *bottom-up*-Methoden bezeichnet. Von besonderer Bedeutung sind hier Prozesse der Selbstassemblierung *(self assembly)*, welche einen Strukturaufbau ohne menschlichen Eingriff ermöglichen. Häufig ist die Motivation der in diesem Bereich vorgenommenen Forschungsanstrengungen auch nicht nur die Fortsetzung der Miniaturisierung elektronischer Komponenten, sondern das Interesse erstreckt sich auf ein viel breiteres Spektrum an gewünschten Funktionalitäten (optisch, chemisch, mechanisch...) von Nanostrukturen. Allerdings wird der Bergriff *self assembly* in der Literatur nicht einheitlich und oftmals unklar begrenzt benutzt. In [6] werden als mögliche Abgrenzungs-

[1] Aufbau und Charakterisierung von Strukturen mit Abmessungen $< 100\,\mathrm{nm}$.

kriterien genannt, dass die separaten Komponenten der Struktur[2] bereits vor Beginn des Prozesses existieren müssen und die Information über die zu bildende Struktur – zumindest zu wesentlichen Teilen – in den Eigenschaften dieser Bausteine kodiert sein muss. Diese Eigenschaften (Form, Oberflächenbeschaffenheit, Ladung, Polarisierbarkeit, magnetisches Dipolmoment, Masse u. s. w.) legen also über die daraus resultierenden Wechselwirkungen größtenteils das Ergebnis der Selbstassemblierung fest. Insbesondere für die Biologie sind diese Prozesse von fundamentaler Bedeutung, was auch die Benutzung von Biomolekülen wie z. B. DNA als Selbstassemblierungskomponenten für künstliche Strukturen inspirierte [7]. Ein weiteres typisches Beispiel sind selbstaggregierte Molekülfilme auf Kristalloberflächen [8].

Oftmals sind die strukturellen Anforderungen jedoch derartig komplex, dass ein Aufbau ausschließlich über die in den Komponenten enthaltene Information mit vertretbarem Aufwand nicht möglich ist. Hier bieten sich geeignet vorstrukturierte Substrate an, um den Nanostrukturaufbau zusätzlich zu steuern. Beispiele solcher Vorstrukturierungen sind atomare Stufen auf Graphit zur elektrochemischen Deposition von Nanodrähten [9] oder periodische Cu-O-Cu-Reihen auf der Oberfläche geeignet präparierter Kupfer-Einkristalle zur strukturierten Deposition organischer Moleküle [10, 11].

Der in der vorliegenden Arbeit verfolgte Ansatz zum substratgesteuerten Aufbau von Nanostrukturen nutzt spezielle Oberflächeneigenschaften ferroelektrischer Substratmaterialien aus. Besonderes Kennzeichen dieser Stoffe ist das Vorhandensein eines permanenten elektrischen Dipolmomentes, welches durch äußere Felder umorientiert werden kann. Diese Umorientierung kann insbesondere auch lokalisiert erfolgen, so dass danach nur bestimmte Bereiche des Substrats eine veränderte Polarisationsausrichtung aufweisen und sich eine sogenannte *Domänenstruktur* ausbildet. Bei geeigneten Materialien können diese Domänen mit einer Genauigkeit auf der Nanoskala geschalten werden, z. B. durch Einprägen mit der elektrisch vorgespannten Spitze eines Rasterkraftmikroskops.

In enger Verbindung mit dem permanenten Dipolmoment bzw. dessen Volumendichte (der *remanenten Polarisation*) steht eine intrinsische Oberflächenladungsdichte[3], deren räumliche Verteilung mit der Domänenstruktur korreliert. Aus dieser resultieren sowohl elektrostatische Streufelder in der Umgebung des Ferroelektrikums als auch Veränderungen der Oberflächenchemie infolge von Verbiegungen der elektronischen Bänder. Diese Effekte können die Abscheidung bestimmter Adsorbate (Ionen, permanent polare bzw. polarisier-

[2] Nicht ausschließlich, aber insbesondere auch eine Nanostruktur.

[3] Gegeben durch die Projektion der remanenten Polarisation auf die Oberflächennormale.

bare Moleküle und Partikel) derartig beeinflussen, dass sich eine der zugrundeliegenden ferroelektrischen Domänenstruktur entsprechende Adsorbatstruktur auf der Oberfläche des Substrats ergibt. Dabei können materialabhängig Bedeckungen ganzer Domänenflächen *(Domänendekoration)* oder auch lediglich der Domänenwände *(Domänenwanddekoration)* auftreten. Für diese Methode der Steuerung des Nanostrukturaufbaus über die ferroelektrische Domänenstruktur unter Ausnutzung der Oberflächenchemie wurde vor einigen Jahren die Bezeichnung „Ferroelektrische Lithografie“ geprägt [12, 13].

Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt auf dem zweiten Teil dieses Gesamtkonzeptes, d. h. der Abscheidung und Charakterisierung von Strukturen im Größenbereich um 100 nm auf einem speziellen Substratmaterial (magnesiumdotiertes einkristallines Lithiumniobat). Dieses vorwiegend in der nichtlinearen Optik eingesetzte Material weist eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften für die Ferroelektrische Lithografie auf. Zum einen ist es optisch transparent und mechanisch relativ hart, zum anderen sind die Domänenstrukturen aufgrund hoher erforderlicher Feldstärken zum Schalten der Polarisation und hoher Übergangstemperaturen recht stabil. Darüber hinaus besteht die zusätzliche Möglichkeit, mit UV-Licht die Domänenstrukturierung zu beeinflussen, wodurch sogar ein „optisches Domänenschreiben“ möglich wird. Für den Strukturaufbau wurde ein photochemisches Verfahren eingesetzt. Dabei wurde die Probe in eine wässrige Lösung von Edelmetallsalzen, ionischen organischen Farbstoffen oder farbstoffmarkierter Polypeptide getaucht und mit UV-Licht mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke (4,0 eV) beleuchtet. Kennzeichnend für das Substratmaterial ist dabei eine bevorzugte Abscheidung an den Domänengrenzen in der überwiegenden Zahl der Fälle.

Dadurch wird der Aufbau von sowohl metallischen als auch organisch-molekularen Nano- und Submikro-Drähten an den Domänengrenzen möglich, welche gleichbleibende morphologische Eigenschaften über eine Länge von bis zu mehreren Millimetern aufweisen. Der Hauptteil der hier dargestellten Experimente widmet sich der elektrischen und optischen Charakterisierung dieser Drähte sowie der Skizzierung möglicher Anwendungen solcher Strukturen. Abschließend werden mögliche Ursachen des für das Material Lithiumniobat typischen Effektes der Domänenwanddekoration diskutiert. Hierbei gibt es Hinweise darauf, dass das aus der intrinsischen ferroelektrischen Oberflächenladungsdichte und den externen Abschirmladungen resultierende elektrische Feld eine Ansammlung photoinduzierter Ladungsträger an den Domänengrenzen zur Folge hat, was eine erhöhte chemische Reaktivität an diesen Positionen mit sich bringt.

Zur Einstimmung auf die Resultate zeigt Abb. 1.1 die Ansicht eines einzelnen Platindrahtes mit lateralen Abmessungen um 100 nm, der mittels Ferroelektrischer Lithografie auf einer Domänenwand abgeschieden wurde. Die Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation ist durch die Pfeile gekennzeichnet. Nachträglich wurde der Draht mit zwei aufgedampften Goldelektroden kontaktiert, an welche die Spannung U angelegt wurde. Die experimentellen Untersuchungen zeigten, dass der gemessene Strom I tatsächlich durch den Platindraht floss. Nach Kenntnisstand des Autors stellt dies die erste elektrische Anwendung einer ferroelektrisch-lithografisch aufgebauten Struktur dar. Die Einzelheiten finden sich im Kapitel 4.

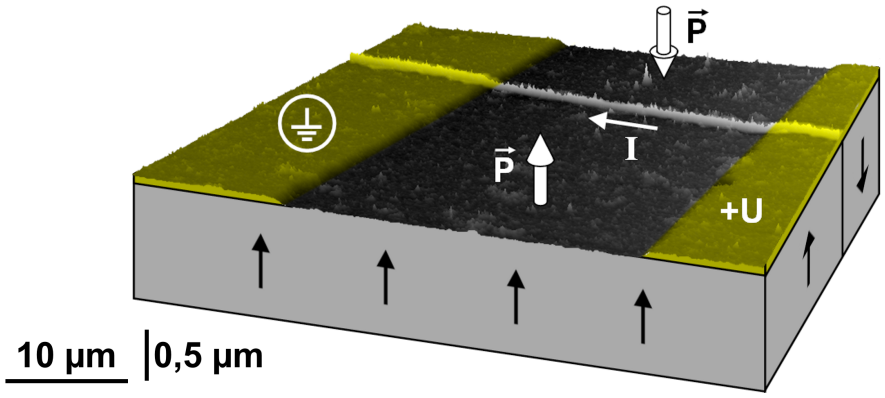

Abbildung 1.1: Darstellung eines mittels Ferroelektrischer Lithografie aufgebauten, elektrisch leitfähigen Platindrahtes.

Die Dissertation ist folgendermaßen aufgebaut: Zunächst werden grundlegende Aspekte der Ferroelektrizität, spezielle Eigenschaften von Lithiumniobat sowie Verfahren zur Erzeugung und Visualisierung von Domänenstrukturen in diesem Material behandelt. Außerdem wird der Stand der Literatur zur domänenspezifischen Deposition auf Ferroelektrika sowie die Rasterkraftmikroskopie mit besonderer Berücksichtigung der hier relevanten Methoden vorgestellt (Kapitel 2). Danach erfolgt die Dokumentation der benutzten Messaufbauten und Präparationstechniken (Kapitel 3). Darauffolgend werden die experimentellen Ergebnisse präsentiert, welche die UV-unterstützte Polung sowie die Präparation und Charakterisierung der Edelmetall- und Rhodamin-6G-Strukturen beinhalten. Darüber hinaus wird auf Resultate der Abscheidung von β-Amyloid-Polypeptiden eingegangen (Kapitel 4). Anschließend werden die Ursachen dieser Ergebnisse diskutiert, wobei der Effekt der Domänenwanddekoration besondere Beachtung findet (Kapitel 5). Nach Zusammenfassung und Ausblick (Kapitel 6) sind im Anhang noch die mathematischen Einzelheiten der für die Diskussion erforderlichen Berechnung des elektrostatischen Feldes zusammengestellt.

2 Grundlagen

2.1 Ferroelektrizität

2.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Das Phänomen der Ferroelektrizität tritt hauptsächlich in kristallinen Feststoffen bestimmter Kristallklassen auf, so dass sich eine Einführung über deren Symmetrieeigenschaften anbietet.

Von den 32 Kristallklassen (Punktgruppen) besitzen 11 Zentrosymmetrie und können daher keinerlei Materialantworten liefern, die längs irgendeiner Achse zwischen Richtung und Gegenrichtung unterscheiden. Von den übrigen 21 weist jede mit Ausnahme der Punktgruppe 432 mindestens eine solche sogenannte *polare Achse* auf [14]. In nichtleitenden Materialien dieser Klassen kann *Piezoelektrizität* auftreten, d. h. eine äußere mechanische Zug- oder Druckspannung führt zu einer dielektrischen Polarisation (elektrisches Dipolmoment pro Volumeneinheit) des Materials. Dabei ist der Polarisationsvektor über den piezoelektrischen Tensor linear mit dem mechanischen Spannungstensor verknüpft.

Bei einer Untermenge von 10 der 20 piezoelektrischen Kristallklassen ist es möglich, dass auch bei Abwesenheit einer mechanischen Spannung eine permanente dielektrische Polarisation auftritt. Dabei fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen in der Einheitszelle nicht zusammen, jede Einheitszelle weist also ein Dipolmoment auf. Diese Stoffe werden als *polar* oder, da die remanente Polarisation im Allgemeinen temperaturabhängig ist, als *pyroelektrisch* bezeichnet. Derartige Materialien, wie z. B. Turmalin, sind seit dem Altertum bekannt und können nach einer Temperaturänderung kleine Gegenstände anziehen. Einige der Pyroelektrika besitzen die Eigenschaft, dass sich die Ausrichtung der remanenten Polarisation durch ein äußeres elektrisches Feld zwischen zwei oder mehr stabilen Zuständen umorientieren bzw. *schalten* lässt. Diese Materialien werden in Analogie zu den Ferromagnetika als *Ferroelektrika* bezeichnet (eine Übersicht über diese Hierarchie der Kris-

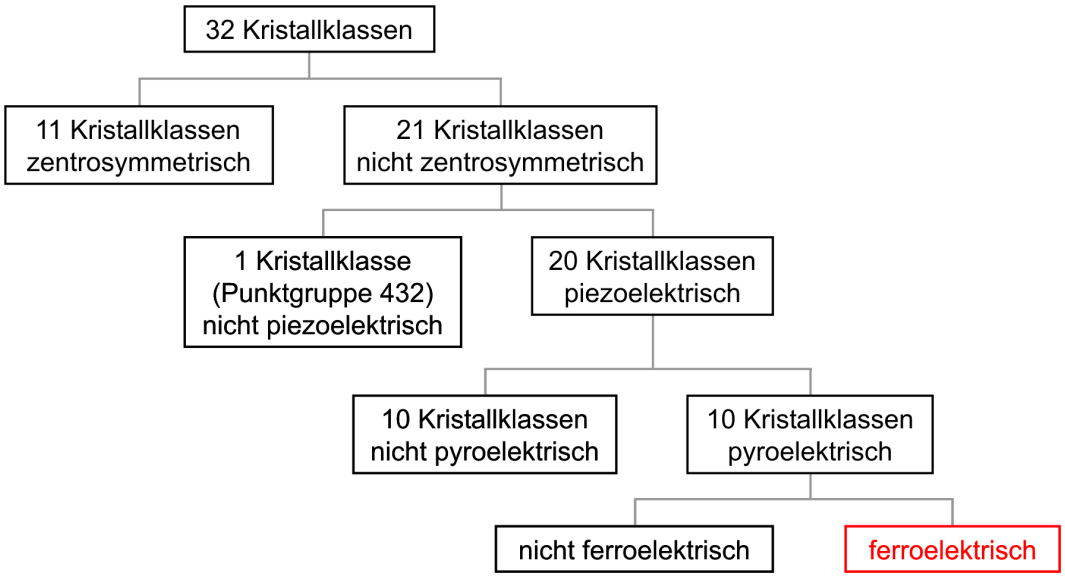

Abbildung 2.1: Klassifizierung der Kristallklassen zur Abgrenzung der Ferroelektrika. Bis zu den Pyroelektrika ist die Einordnung ausschließlich durch die Kristallsymmetrie bedingt, die Unterscheidung ferroelektrisch/nicht ferroelektrisch kann dagegen auch durch präparative Einschränkungen bedingt sein (nach [15]).

tallklassen gibt Abb. 2.1). Ferroelektrizität ist dabei keine ausschließlich durch die Kristallsymmetrie vorgegebene Eigenschaft, sondern kann z. B. auch davon abhängen, ob sich genügend elektrisch durchschlagsfeste Kristalle des betreffenden Materials präparieren lassen [16].

Der erste Nachweis von Ferroelektrizität gelang an Rochellesalz ($NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$) im Jahr 1920 [17, 18]. In der Gegenwart kommt den Materialien Bariumtitanat ($BaTiO_3$) und Lithiumniobat ($LiNbO_3$) aufgrund ihrer piezoelektrischen und nichtlinear-optischen Eigenschaften große Bedeutung zu. Bleizirkonattitanat ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, PZT) ist ein gebräuchliches Material sowohl für Piezo-Aktoren (als Keramik) als auch als Dünnschicht für ferroelektrische Speicher in der Elektronik (FeRAMs oder FRAMs). Darüber hinaus wurde Ferroelektrizität auch in (teil)kristallinen Polymeren wie Polyvinylidenfluorid ($(C_2H_2F_2)_n$) nachgewiesen [19].

Bei zyklischer Variation des angelegten elektrischen Feldes durchläuft die Polarisation eine Hystereseschleife[1] (siehe Abb. 2.2). Hierbei bezeichnet E_C die *Koerzitivfeldstärke* (d. i. die zum Umschalten nötige Feldstärke, hier definiert als Feldstärke bei $P = 0$) und P_R die *remanente Polarisation* (Polarisation ohne äußeres Feld). Die sogenannte *Spontanpolarisation* ergibt sich durch linea-

[1] Bei diesen Messungen wird üblicherweise über ein makroskopisches Materialvolumen gemittelt. Außerdem werden das externe Feld $\vec{E}$ und die Polarisation $\vec{P}$ hier lediglich in der Projektion auf die polare Achse, d. h. als skalare Größen, behandelt.

re Extrapolation aus dem Bereich großer angelegter Feldstärken (gestrichelte Linie) und kann als remanente Polarisation einer einzelnen Domäne (s. u.) gedeutet werden. Wird ein ferroelektrischer Kristall erwärmt, beobachtet man

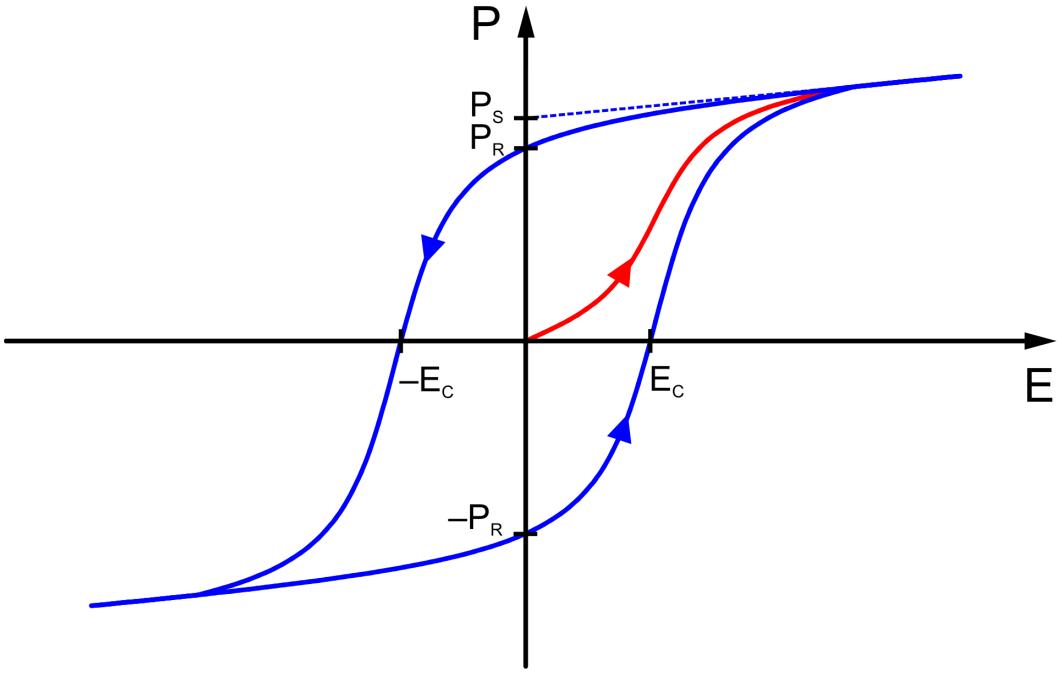

Abbildung 2.2: Makroskopische Hystereseschleife eines Ferroelektrikums. Dargestellt sind die Projektionen E und P des externen Feldes $\vec{E}$ und der Polarisation $\vec{P}$ auf die polare Achse.

üblicherweise einen Phasenübergang hin zu höherer Kristallsymmetrie, was mit dem Verlust der ferroelektrischen Eigenschaften verbunden ist. Das Material verhält sich dann paraelektrisch. Diese Übergangstemperatur wird als *Curie*-Temperatur (T_C) bezeichnet und die Dielektrizitätskonstante weist dort ein scharfes Maximum auf. In komplizierteren Fällen (z. B. $BaTiO_3$) werden bei Erwärmung mehrere ferroelektrische Phasen durchlaufen, bevor schließlich der paraelektrische Zustand erreicht ist. Ferroelektrika können nach der Ordnung dieses Phasenübergangs in zwei Gruppen eingeteilt werden: Bei den sogenannten *Ordnungs-Unordnungs-Ferroelektrika* springt die Polarisation bei T_C unstetig auf den Wert Null (Phasenübergang 1. Ordnung), wohingegen sie bei den *Verschiebungsferroelektrika* stetig abnimmt und bei T_C verschwindet (Phasenübergang 2. Ordnung).

Diese unterschiedlichen Phasenübergänge werden mikroskopisch folgendermaßen gedeutet: In Ferroelektrika befindet sich unterhalb von T_C mindestens eine Ionensorte in einer Mulde eines Doppelmuldenpotentials. Aus dieser Verschiebung gegenüber der Mittenposition beider Mulden resultiert die Spontanpolarisation. Ist die Form des Potentials temperaturunabhängig, so erfolgen bei

Temperaturen oberhalb von T_C aufgrund der thermischen Energien der Ionen schnelle Sprünge zwischen den Mulden. Die zeitgemittelte Ionenposition liegt dann in der Mitte zwischen den Potentialminima und die resultierende Polarisation ist Null (Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang). Verändert sich hingegen die Form des Potentials bei Erwärmung derartig, dass sich die Minima abflachen, aufeinander zu bewegen und bei der Übergangstemperatur schließlich nur noch ein Minimum bei der ursprünglichen Mittenposition verbleibt, so halten sich die betreffenden Ionen oberhalb von T_C tatsächlich an der symmetrischen Position auf. Die Polarisation ist dann ebenfalls Null (Verschiebungs-Phasenübergang). Diesen Fall behandelt die *Landau-Devonshire*-Theorie [20].

2.1.2 Domänen und Abschirmung

Aus der Divergenz der remanenten Polarisation an den Kristallgrenzflächen resultiert das sogenannte *Depolarisationsfeld* in- und außerhalb des Kristalls, welches im Laufe der Zeit durch Ladungstransport im Kristall oder äußere Kompensationsladungen abgeschirmt wird. Dieser Ausgleich kann aufgrund der geringen Leitfähigkeit der meisten Ferroelektrika (sowie in einer isolierenden Umgebung) einige Zeit in Anspruch nehmen, so dass die mit dem Depolarisationsfeld verbundene elektrostatische Energie temporär hohe Werte annehmen kann. Daher bilden sich beim Abkühlen unterhalb des *Curie*-Punktes in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes typischerweise Teilvolumina mit untereinander verschieden orientierter, innerhalb aber gleicher Spontanpolarisation heraus *(ferroelektrische Domänen)*. Auf diese Weise wird einerseits die elektrostatische Energie des Depolarisationsfeldes verringert, andererseits muss zur Ausbildung einer *Domänenwand* (d. i. der Grenzbereich zwischen zwei Domänen) aber auch Energie aufgewendet werden. Daraus ergibt sich eine bestimmte Größe der Domänen, bei welcher die Gesamtenergie minimal wird. Allerdings hängt die tatsächlich beim Abkühlen entstehende Domänenstruktur aber auch von weiteren Faktoren wie Kristallsymmetrie, Leitfähigkeit, Defektstruktur u. ä. ab [21]. Ferroelektrische Domänenwände sind im Regelfall schmaler (u. U. Ausdehnung nur über wenige Gitterkonstanten) als ihre ferromagnetischen Gegenstücke. Außerdem geht die Polarisation innerhalb der Domänenwand auf Null zurück und wird nicht allmählich in die neue Ausrichtung gedreht wie die Magnetisierung bei Ferromagnetika.

Besondere Bedeutung kommt Domänen zu, bei welchen die Polarisation entweder parallel oder senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet ist (was sich z. B. dadurch ergeben kann, dass die Oberfläche im Hinblick auf das Kristallgitter geeignet präpariert worden ist). Im ersten Fall spricht man von *a*-,

im zweiten von c-Domänen[2]. Dabei wird mit c^+ derjenige Zustand bezeichnet, bei welchem der Polarisationsvektor senkrecht zur Oberfläche nach außen orientiert ist, der umgekehrte Fall entsprechend mit c^-.

Wird nun unterhalb der *Curie*-Temperatur über einen makroskopischen Bereich mit hinreichend vielen Domänen gemittelt, so liegt die Nettopolarisation nahe bei Null. Damit sind auch die gemittelten pyroelektrischen und piezoelektrischen Konstanten nur sehr klein, was die späte Entdeckung der Ferroelektrika gegenüber den lange bekannten nicht-ferroelektrischen Pyroelektrika erklärt. Der Eintritt in die Hystereseschleife bei Anlegen eines elektrischen Feldes erfolgt erst nach Durchlaufen einer Neukurve (rote Linie). Unter hohen externen Feldern ($|E| \gg |E_C|$) wird im Idealfall eine uniforme Ausrichtung der Polarisation erzwungen und man bezeichnet den Kristall dann als *eindomänig*[3]. Wird das externe Feld nun allmählich verringert und schließlich in umgekehrter Richtung wieder erhöht, so treten ab der sogenannten *Nukleationsfeldstärke* wieder einzelne Domänen auf, welche sich allmählich weiter vergrößern und verbinden, bis der entgegengesetzt gepolte eindomänige Zustand erreicht ist. Bei manchen Materialien setzt dieser Prozess bereits vor Erreichen des Nulldurchgangs der angelegten Feldstärke ein, so dass der Zustand ohne externes Feld nicht eindomänig ist. Dann weicht die remanente Polarisation P_R von der Spontanpolarisation P_S (= remanente Polarisation einer einzelnen Domäne) ab.

Die Divergenz der Polarisation an den Grenzflächen des Ferroelektrikums, welche u. a. Quelle des Depolarisationsfeldes ist, kann auch als eine Oberflächenladungsdichte σ verstanden werden. Dabei gilt in einem eindomänigen Bereich der Zusammenhang ($\vec{n}$: nach außen gerichteter Normalenvektor der Oberfläche) [12]:

$$\vec{n} \cdot \vec{P_S} = \sigma \tag{2.1}$$

Daraus ergeben sich eine positive Polarisations-Flächenladungsdichte auf c^+- und eine betragsmäßig gleich große negative Polarisations-Flächenladungsdichte auf c^--Domänen. Da solche „freien“ Ladungen jedoch ein energetisch sehr ungünstiger Zustand sind (wiederum aufgrund der mit dem Depolarisationsfeld verknüpften Energie), kommt es zu Abschirmungseffekten. Nach Einführung der *Abschirmladungsdichte* σ_S mit dem gegenüber σ *umgekehrten* Vorzeichen lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

- völlig unabgeschirmt: $\sigma_S = 0$

[2]Besonders verbreitet ist diese Nomenklatur für Ferroelektrika in der Perowskitstruktur (z. B. $BaTiO_3$) oder Ilmenitstruktur (z. B. $LiNbO_3$).

[3]Ein weiteres Ansteigen von $|P|$ mit $|E|$ ist durch die gewöhnliche dielektrische Suszeptibilität χ bedingt und keine direkte Folge der ferroelektrischen Natur der Probe.

- teilweise abgeschirmt: $|\sigma_S| < |\sigma|$
- vollständig abgeschirmt: $|\sigma_S| = |\sigma|$
- über-abgeschirmt: $|\sigma_S| > |\sigma|$

Unter Umgebungsbedingungen ist der typische Fall eine teilweise oder vollständige Abschirmung. Der über-abgeschirmte Zustand kann während des Schaltens (Durchlaufen der Hysterese) auftreten. Zur Abschirmung tragen zwei Prozesse bei: Zum einen können aus der Umgebung Kompensationsladungen angezogen werden, welche eine zusätzliche Adsorbatschicht auf der Kristalloberfläche bilden (unter gewöhnlichen Umgebungsbedingungen ist üblicherweise schon ein Wasserfilm vorhanden). Dies wird als (*externe Abschirmung*) bezeichnet. Zum anderen gibt es die *interne Abschirmung*, bei welcher sich die Kompensationsladungen innerhalb einer gewissen Schichtdicke unterhalb der Oberfläche im Material befinden. Hierfür kommen Defekte, Oberflächenzustände, migrierende Dotanden oder durch Beleuchtung angeregte Ladungsträger in Betracht. Die Effektivität der internen Abschirmung ist erwartungsgemäß sehr stark abhängig vom Material, der Präparation (z. B. durch Sauerstoffverlust infolge von Heizen im Vakuum), der Umgebungstemperatur und einer möglichen Beleuchtung [22, 23].

Da sich die Abschirmladungen in einer gewissen Distanz h von der intrinsischen Polarisations-Flächenladungsdichte entfernt befinden, kann man sich die Oberfläche im vollständig abgeschirmten Fall als neutral, aber mit einer Flächendipoldichte $h \cdot \sigma$ behaftet vorstellen. In den anderen Fällen ergibt sich eine Überlagerung aus Oberflächenladungs- und Flächendipoldichte [12, 24].

Beim Umpolen eines mit Elektroden kontaktierten Kristallvolumens können Kompensationsladungen passend zu- oder abfließen. Dadurch wird bei vollständigem Umpolen der Fläche A_{ges} die Ladungsmenge

$$Q = 2P_S A_{ges}$$

umverteilt. Zum Zeitpunkt t fließt also der *Polungsstrom*

$$I(t) = 2P_S \frac{dA(t)}{dt},$$

der zur zeitlichen Änderung der umgepolten Fläche proportional ist [25]. Für eine makroskopische Hysteresemessung ist die über die Fläche A_{ges} gemittelte Polarisation P von Interesse, welche mit dem Polungsstrom über

$$I(t) = 2A_{ges} \frac{dP(t)}{dt}$$

in Zusammenhang steht. Durch Integration des Polungsstroms lässt sich also die Hystereseschleife rekonstruieren, wobei die noch freie Integrationskonstante üblicherweise so gewählt wird, dass sich eine Symmetrie der positiven und negativen Polarisationen ergibt. Traditionell wird die Integration mittels eines Kondensators im *Sawyer-Tower*-Messprinzip ausgeführt [26]. Moderne Messgeräte nehmen hingegen den Polungsstrom zeitaufgelöst auf und integrieren numerisch [27].

2.2 Lithiumniobat

2.2.1 Allgemeine Eigenschaften

Der Stoff Lithiumniobat ($LiNbO_3$) ist ein künstlich hergestelltes, im Optischen transparentes und elektrisch nichtleitendes Ferroelektrikum vom ABO_3-Typ (A, B: verschieden große Kationen) mit Sauerstoff-Oktaedern. Bei Raumtemperatur und auch in einem weiten Temperaturbereich darüber gehört die Kristallstruktur zur Punktgruppe/Kristallklasse $3m$ und Raumgruppe $R3c$ des trigonalen Kristallsystems. Damit handelt es sich nicht um ein Material aus der Gruppe der Perowskite wie Bariumtitanat oder Bleizirkonattitanat, sondern wird in der Literatur gelegentlich zur Ilmenit- [28] bzw. Pseudo-Ilmenitstruktur gezählt [29]. Die *Curie*-Temperatur liegt im Bereich von 1140-1200 °C und damit vergleichsweise hoch, zudem kurz vor dem Schmelzpunkt (s. u.). Die paraelektrische Phase gehört zur Raumgruppe (Punktgruppe) $R\overline{3}c$ ($\overline{3}m$).

Für die Wahl eines Achsensystems gibt es in der trigonalen Symmetrie mehrere Möglichkeiten (rhomboedrisch, hexagonal bzw. orthohexagonal), wobei das orthohexagonale System für die Zwecke dieser Dissertation wie auch für zahlreiche weitere Anwendungen von Lithiumniobat die geeignete Wahl darstellt. Dabei wird die dreizählige Symmetrieachse[4] mit z bezeichnet, die dazu senkrechte Achse y liegt in der Spiegelebene. Diese beiden Achsen sind in der ferroelektrischen Phase von $LiNbO_3$ polar bzw. piezoelektrisch und entsprechend der Konvention so orientiert, dass unter einer uniaxialen Kompression an ihren positiven Enden eine *negative* Ladung entsteht. Darüber hinaus ist die z-Achse pyroelektrisch, wobei in der gewählten Orientierung an ihrem positiven Ende eine *positive* Ladung bei Abkühlung des Kristalls auftritt. Die x-Achse wird senkrecht zu y und z sowie unter Forderung der Rechtshändigkeit des Gesamtsystems konstruiert und ist nicht polar [31].

[4] Drehungen um Vielfache von 120° um diese Achse bilden das Kristallgitter auf sich selbst ab.

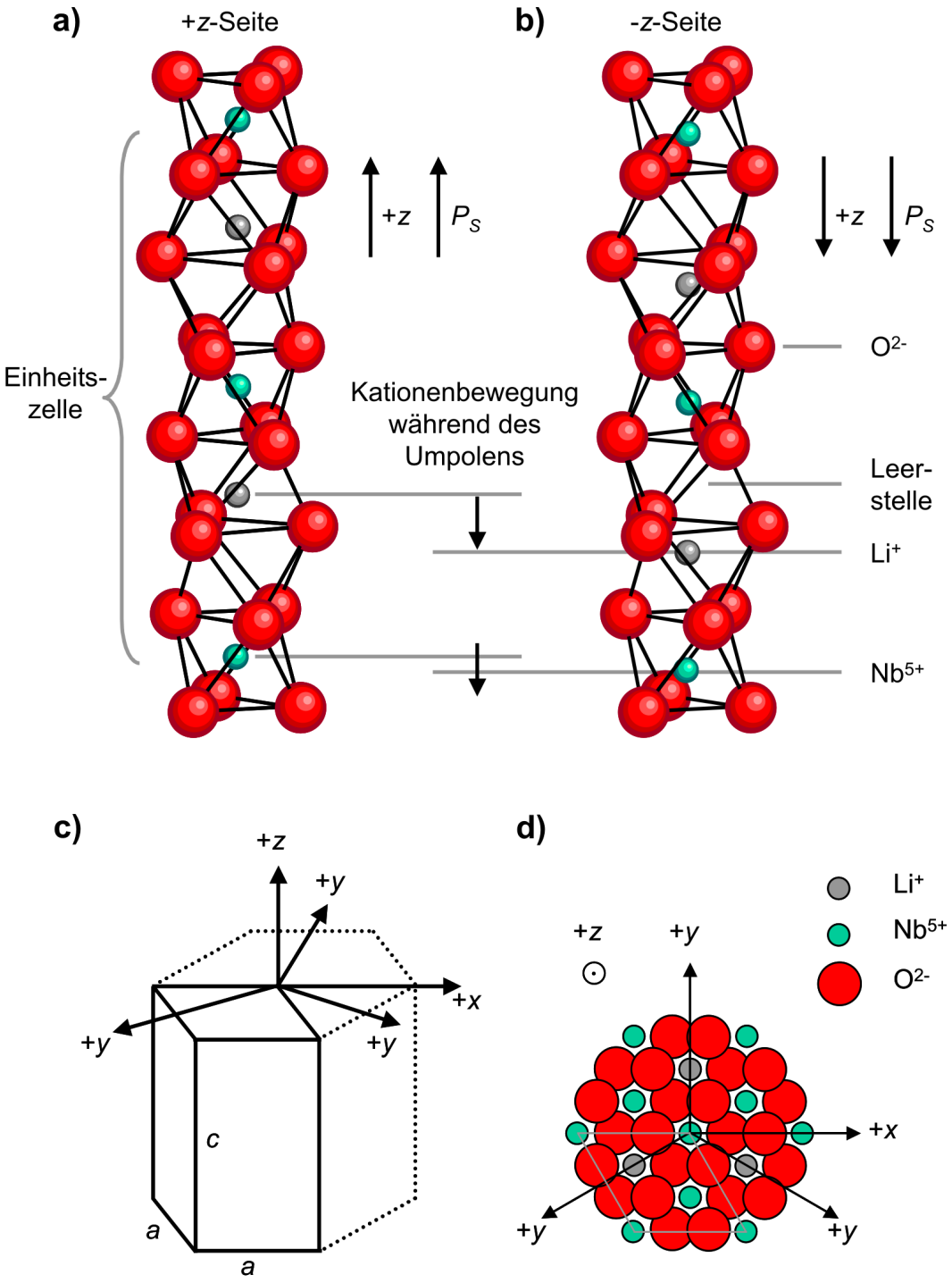

Abbildung 2.3: Ideale Kristallstruktur von Lithiumniobat (nach [30]): a) und b) Anordnung der Ionen im Kristallgitter für nach oben und nach unten gerichtete Spontanpolarisation P_S, c) Lagebeziehung zwischen den orthohexagonalen Achsen x, y und z sowie den hexagonalen Gitterparametern a und c (siehe Tabelle 2.1), d) Blick auf die Kristallstruktur in Richtung der z-Achse. Diese zeigt aus der Zeichenebene heraus. Die grauen Linien markieren die rhomboedrische Einheitszelle.

Wie aus Abb. 2.3 ersichtlich, ist die Ausrichtung der Spontanpolarisation P_S durch die Lage der bezüglich der Sauerstoffebenen versetzten Kationen Li^+ und Nb^{5+} vorgegeben. Es ergibt sich daraus eine Parallelität und gleiche Orientierung von P_S zur z-Achse. Beim Umpolen verschiebt sich die Position der Kationen, die Lithium-Ionen durchqueren dabei eine Sauerstoffebene. Die Abfolge des „Inhaltes“ der Sauerstoffoktaeder entlang der Spontanpolarisation vor dem Umpolen (Li^+, Ni^{5+}, leer, Li^+, Ni^{5+}, leer...) wird dabei *im Laborsystem* invertiert (Ni^{5+}, Li^+, leer, Ni^{5+}, Li^+, leer...). Damit wird klar, dass das Umpolen einer Drehung des gesamten Kristallgitters (inklusive des orthohexagonalen Koordinatensystems) um 180° entspricht[5]. Andere Ausrichtungen der Spontanpolarisation sind in diesem System nicht möglich, weshalb es auch nur zwei mögliche Domänentypen in $LiNbO_3$ gibt. Diese werden aufgrund der entgegengesetzten Spontanpolarisationen als *180°-Domänen* (abgegrenzt durch *180°-Domänenwände*) bezeichnet. Neuere Simulationen haben ergeben, dass das Niob-Ionen-Untergitter einen Verschiebungs-Phasenübergang bei ca. 600 °C durchläuft und die Ferroelektrizität darüber nur noch durch die Verschiebung der Lithium-Ionen getragen wird. Deren Phasenübergang bei 1140-1200 °C ist vom Ordnungs-Unordnungs-Typ [32].

Aufgrund seiner oxidischen Natur ist $LiNbO_3$ als Werkstoff chemisch stabil und unlöslich in Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Die Mohshärte beträgt 5, damit sind die Kristalle mechanisch relativ widerstandsfähig, allerdings empfindlich für Kratzer durch Staub (darin enthaltene Sandkörner haben Härte 7). Infolge der ausgeprägten nichtlinear-optischen Eigenschaften und der Möglichkeit, relativ große Einkristalle in optischer Qualität herzustellen, findet es vielfältige Anwendungen in elektrooptischen Modulatoren oder in Bauelementen zur optischen Frequenzmischung. Die geringen mechanischen Verluste erlauben darüber hinaus Anwendungen als akustische Oberflächenwellenfilter. Eine umfangreiche Zusammenstellung der für diese Anwendungen wichtigen Materialparameter findet sich in [33].

2.2.2 Einfluss der Stöchiometrie

Die traditionelle Herstellung von $LiNbO_3$ erfolgt über die *Czochralski*-Methode. Dabei wird ein Einkristall aus einer Schmelze aus Li_2O und Nb_2O_5 gezogen. Das Phasendiagramm dieses Systems zeigt Abb. 2.4. Um eine gleichmäßige Zusammensetzung des gezogenen Kristalls sicherzustellen, wird die *kongruente* Zusammensetzung der Schmelze von ca. 48,45 mol%

[5] Wegen der Defektstruktur ist das Umpolen einer Drehung des Kristalls nur in erster Näherung äquivalent (s. u.).

Li_2O und 51,55 mol% Nb_2O_5 bevorzugt. Infolgedessen besitzen die auf diese Weise hergestellten Kristalle (kongruentes Lithiumniobat = CLN) ein recht hohes Lithiumdefizit, was zu einer relativ hohen Dichte intrinsischer Defekte führt. Diese haben einen deutlichen Einfluss auf die *Curie*-Temperatur, das Koerzitivfeld, die Absorptionskante im ultravioletten Wellenlängenbereich und weitere Eigenschaften, was durch Vergleich mit nahezu stöchiometrischen Kristallen nachgewiesen wurde. Eine Gegenüberstellung dieser Materialeigenschaften zeigt Tabelle 2.1[6].

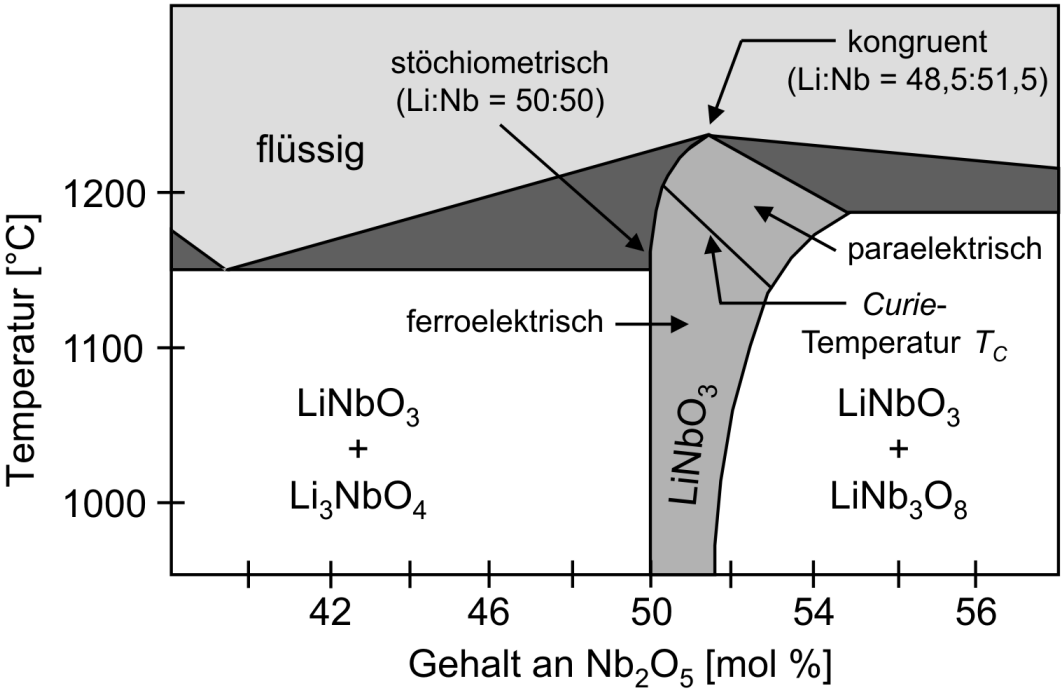

Abbildung 2.4: Phasendiagramm des Systems Li_2O-Nb_2O_5 (nach [31]).

Besonders markant ist der Einfluss des Lithiumgehaltes auf das Koerzitivfeld, welches in kongruenter Zusammensetzung ca. fünfmal höher ist als in stöchiometrischer. Hinsichtlich einer möglichen Abhängigkeit der Spontanpolarisation vom Lithiumgehalt finden sich in der Literatur uneinheitliche Angaben, wobei eine Variation von $> 15\,\%$ allerdings unwahrscheinlich ist. Zur Aufklärung der Defektstruktur im Hinblick auf das Kristallgitter wurden diverse Messverfahren angewandt (z. B. Abhängigkeit der Dichte von der Stöchiometrie, Röntgen- und Neutronenbeugung, Kernspinresonanzspektroskopie bei tiefen Temperaturen) und mehrere Modelle entwickelt. Gegenwärtig wird

[6] Wie aus dem Phasendiagramm 2.4 ersichtlich, besitzt stöchiometrisches $LiNbO_3$ keinen definierten Schmelzpunkt und keine ausgeprägte paraelektrische Phase. Hierin dürfte die Erklärung für die in Tabelle 2.1 auftauchende Diskrepanz von Schmelztemperatur und *Curie*-Temperatur zu finden sein.

Eigenschaft	Kongruentes Lithiumniobat (CLN)	Nahezu stöchiometrisches Lithiumniobat (NSLN)	Quelle
Schmelzpunkt [°C]	1255	<1200	[31]
Curie-Temperatur T_C [°C]	1140 1138	1206 1198	[31] [30]
Vorwärts-Koerzitivfeld $E_{C,V}$ [kV/mm] (bei 23 °C)	20,7	4,1	[30]
Rückwärts-Koerzitivfeld $E_{C,R}$ [kV/mm] (bei 23 °C)	-16,9	-3,3	[30]
Spontanpolarisation P_S [μC/cm^2]	71 ≈75-80	62 ≈75-80	[31] [30]
UV-Absorptionskante [nm]	316	308	[30]
Lithiumanteil an Kationen [Li]/([Li] + [Nb])	0,485	0,498	[30]
Gitterkonstante a [nm]	0,5150	0,5147	[31]
Gitterkonstante c [nm]	1,3864	1,3856	[31]
Brechzahl bei $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$			
n_o (ordentlich)	2,286	2,288	
n_e (außerordentlich)	2,203	2,190	[31]
statische Dielektrizitätszahl			
ε_{11}^T; ε_{33}^T (frei)	84; 30		[31]
ε_{11}^S; ε_{33}^S (eingeklemmt)	44; 29		[31]

Tabelle 2.1: Vergleich wichtiger Kenngrößen von kongruentem und nahezu stöchiometrischem Lithiumniobat.

ein Modell von Defektkomplexen favorisiert, bei welchem ein Nb^{5+}-Ion den Platz eines Li^+-Ions einnimmt ($Nb_{Li}^{4\bullet}$ in *Kröger-Vink*-Notation) und von vier Lithium-Fehlstellen umgeben ist (V'_{Li}), wodurch die Ladungsneutralität gewährleistet ist. Diesem Modell entspricht die Formel (in runden Klammern ist die Besetzung eines Lithiumplatzes angegeben):

$$([Li]_{1-5x}[Nb_{Li}]_x[V_{Li}]_{4x})\,[Nb_{Nb}]O_3 \quad \text{mit} \quad x = 0{,}01$$

Zur Erklärung der starken Zunahme des Koerzitivfeldes mit dem Lithiumdefizit wurde argumentiert, dass die zum Schalten nötige Durchquerung der dichtgepackten Sauerstoffebene für Nb_{Li}-Substitutions-Ionen schwieriger ist als für die Li-Ionen [34]. Im Gegensatz zu vielen anderen Oxiden sind Sauerstofffehlstellen in $LiNbO_3$ unwahrscheinlich [30, 35]. Allerdings kann $LiNbO_3$ wie andere oxidische Kristalle während bzw. nach dem Kristallwachstum Wasserstoff aufnehmen. Infolgedessen werden einige Sauerstoffplätze mit OH^--Ionen besetzt ($[OH_O^-]^\bullet$). Die Vibrationsmoden dieser Ionen können mittels Infrarot-Absorptionsspektroskopie und Raman-Spektroskopie analysiert werden und geben Aufschluss über die Stöchiometrie und mögliche Dotierungen des Kristalls [29].

Seit Beginn der 1990er Jahre ist auch die Herstellung nahezu stöchiometrischen Lithiumniobats (= NSLN) mit deutlich verringerter Defektdichte möglich geworden, entweder durch nachträgliches Eindiffundieren von Lithium in kongruente Kristalle oder direkte Züchtung. Diese geschieht entweder durch Zugabe von K_2O zur Schmelze oder mittels eines modifizierten Verfahrens (*double crucible Czochralski method, DCCZ* = Doppeltiegel-*Czochralski*-Methode) [31]. Alle diese Herstellungsmethoden liefern die für Ferroelektrika eigentlich untypischen eindomänigen Kristalle. Eine Domänenstruktur wird anschließend durch Anlegen eines externen Feldes bei Raumtemperatur erzeugt.

Dotierung mit Magnesium

Bei optischen Anwendungen von $LiNbO_3$ tritt ab einer gewissen Intensität des eingestrahlten Lichts der sogenannte „Optische Schaden“ *(optical damage)* störend in Erscheinung. Dabei handelt es sich um eine Brechungsindexänderung aufgrund des photorefraktiven Effekts, die zu einer Verzerrung der einfallenden Wellenfront führt und damit die Strahlqualität mindert. Ausgelöst wird der photorefraktive Effekt durch geringfügige und während der Herstellung schwer vermeidbare Verunreinigungen mit Übergangsmetall-Ionen wie z. B. Cu, Mn, Ni und hauptsächlich Fe bei Konzentrationen $< 0{,}1\,\text{mol}\%$ [36]. Eine effiziente Unterdrückung dieses Problems ist durch eine Dotierung der Kristalle mit

speziellen Ionen wie Zn^{2+}, In^{3+}, Sc^{3+} und insbesondere Mg^{2+} möglich. Interessanterweise zeigen diese Dotanden keine Absorptionsbanden im gesamten spektralen Transmissionsbereich von $LiNbO_3$ (ca. $0{,}32 - 5\,\mu m$), was für optische Anwendungen von besonderem Vorteil ist. Die Auswirkung der Dotierung besteht in einer erhöhten Photoleitfähigkeit, was zur Verringerung der für den photorefraktiven Effekt entscheidenden Raumladungsfelder führt. Magnesium wurde als erster geeigneter Dotand zur Unterdrückung des Optischen Schadens *(optical damage resistant impurity)* erkannt und findet derzeit die breiteste Anwendung, wobei die Dotierung durch dosierte Zugabe von MgO zur Schmelze bei der Kristallherstellung erfolgt. Ab einer kritischen Konzentration $[Mg]_C$ *(optical damage threshold)* tritt eine plötzliche starke Reduzierung des Optische Schadens auf [37]. Diese Konzentration liegt bei $4{,}5 - 4{,}9\,mol\%$ Mg für CLN und $0{,}2 - 2\,mol\%$ für NSLN[7] [38, 39].

Die Dotierung hat für kongruentes $LiNbO_3$ außerdem eine Verschiebung der UV-Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen, eine markante Verringerung der Koerzitivfeldstärke und ein weniger sprunghaftes Domänenwachstum zur Folge. Die Spontanpolarisation bleibt jedoch unbeeinflusst [40]. Damit sind die Auswirkungen der Mg-Dotierung also ähnlich denen, welche durch eine Erhöhung des [Li]/[Nb]-Verhältnis in Richtung zur stöchiometrischen Zusammensetzung hin erreicht werden, was in beiden Fällen durch die Abnahme der Anzahl der intrinsischen Defekte begründet wird.

Die genauen Veränderungen in der Defektstruktur infolge des Magnesiumgehalts in CLN sind noch nicht hinreichend geklärt. Als sicher gilt, dass mit steigender Dotandenkonzentration Niob-auf-Lithiumplatz-Defekte $Nb_{Li}^{4\bullet}$ durch Magnesium-auf-Lithiumplatz-Defekte $Mg_{Li}^{\bullet}$ ersetzt werden, wobei ab der kritischen Konzentration keine $Nb_{Li}^{4\bullet}$-Defekte mehr vorhanden sind. Da $Mg_{Li}^{\bullet}$-Defekte eine geringere relative Ladung aufweisen, sind auch weniger Lithiumfehlstellen (V'_{Li}) zur Kompensation erforderlich, was die Gesamtanzahl der Defekte verringert. Um allerdings die Ergebnisse chemischer Analysen zum [Li]/[Nb]-Verhältnis erklären zu können, muss zusätzlich eine Verdrängung der regulären Li_{Li}-Ionen durch $Mg_{Li}^{\bullet}$-Defekte angenommen werden[8]. Ob diese Substitutionsprozesse simultan ablaufen oder durch einen Schwellwert der Mg-Konzentration bei ca. $2\,mol\%$ getrennt werden, ist noch Gegenstand der gegenwärtigen wissenschaftlichen Diskussion. Es konnte allerdings eindeutig

[7] Die starke Streuung dieser Werte ist auf die unterschiedliche „Nähe“ zur idealen Stöchiometrie bei verschieden hergestellen Kristallen zurückzuführen. Entsprechend des verbreitet anerkannten Lithium-Leerstellen-Modells wird davon ausgegangen, dass die kritische Konzentration dem Lithiummangel direkt proportional ist.

[8] Dadurch werden allerdings auch wiederum mehr Lithiumfehlstellen zur Kompensation benötigt.

gezeigt werden, dass ab der kritischen Konzentration der Einbau der Dotanden auf reguläre Nb^{5+}-Plätze beginnt. Dies gilt neben Magnesium auch für alle anderen bekannten Dotanden zur Unterdrückung des Optischen Schadens, auch wenn deren kritische Konzentrationen andere Werte aufweisen (z. B. ca. 7,5 mol% für Dotierung mit Zn) [39].

2.2.3 Hysterese, Domänen und Domänenstrukturierungsverfahren

Für Polungsanwendungen werden üblicherweise Proben benutzt, deren (große) Begrenzungsflächen senkrecht zur z-Achse orientiert sind (sogenannte *z-cuts*). In diesem Fall entsprechen die zwei möglichen Domänenarten der c^+- und c^--Ausrichtung. Zusätzlich zu dieser Bezeichnungsweise werden die beiden Begrenzungsflächen, insbesondere zur Kennzeichnung des ursprünglichen Zustandes, entsprechend der Orientierung der z-Achse als $+z$- und $-z$-Seite bezeichnet. Damit besitzt ein solcher Kristall im Ausgangszustand nach der Herstellung eine einzige c^+-Domäne auf der $+z$-Seite sowie eine einzige c^--Domäne auf der $-z$-Seite. Dabei handelt es sich allerdings jeweils um das gesamte Volumen der Probe, das jeweils nur aufgrund der Oberflächenorientierung unterschiedlich benannt wird. Den schematischen Verlauf der ferroelektrischen Hysterese für ein in z-Richtung an eine derartige Probe angelegtes elektrisches Feld zeigt Abb. 2.5. Charakteristisch ist der sehr steile Verlauf während des Polungsvorgangs sowie die Tatsache, dass die Eindomänigkeit des Kristalls bis weit in die entgegengesetzte Feldrichtung erhalten bleibt. Die Nukleationsfeldstärke[9] liegt betragsmäßig typischerweise nur einige 0,1 kV/mm unterhalb der jeweiligen Koerzitivfeldstärke [38]. Damit sind für dieses Material remanente Polarisation und Spontanpolarisation gleich und können synonym benutzt werden. Der dielektrische Anteil der Polarisation (gegeben über $\chi\varepsilon_0 E = (\varepsilon_{33} - 1)\varepsilon_0 E$) ist gegenüber der Spontanpolarisation im relevanten Feldbereich vernachlässigbar und äußert sich abseits des Schaltens nur in einer geringfügigen Neigung des $P(E)$-Verlaufs aus der Horizontalen [25]. In Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen [42] bildet Lithiumniobat als Vertreter der Punktgruppe $3m$ seine Domänenwände bevorzugt in der y,z-Ebene aus. Dies erklärt die typische sechseckige Domänenform, die besonders oft beim quasistatischen Schalten auftritt [43]. Infolge der Parallelität zur z-Achse treten an den Domänenwänden keine Grenzflächenladungsdichten auf, was energetisch günstig ist und dadurch einer besonders stabilen Konfigura-

[9] Dies ist diejenige Feldstärke, bei der sich erste Domänenkeime bilden, die ohne weitere Felderhöhung aber noch nicht zum vollständigen Umschalten ausreichen.

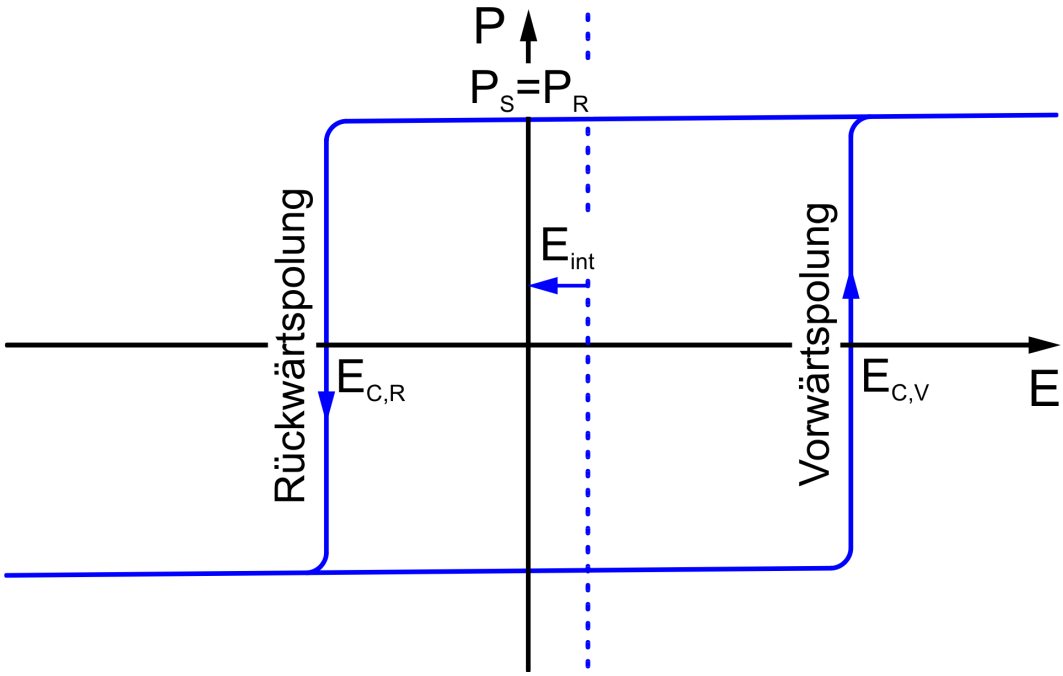

Abbildung 2.5: Schematische Hysteresekurve von Lithiumniobat (nach [25, 41]). *Vorwärtspolung* bezeichnet das Schalten *ausgehend* von der ursprünglichen Polarisationsausrichtung, *Rückwärtspolung* das Schalten *in* die ursprüngliche Polarisationsausrichtung.

tion entspricht. Allerdings findet man mitunter auch unregelmäßige Formen, wobei es sich häufig um *Oberflächendomänen*, d. h. Domänen, die sich nicht durch das gesamte Kristallvolumen entlang der z-Richtung erstrecken, handelt [38]. Deren Domänenwände innerhalb des Kristalls müssen zumindest stellenweise geladen sein, da sie nicht überall parallel zur z-Achse verlaufen können. Da starke Abweichungen von dieser Richtung aber nicht stabil sind, weist die kristallseitige Begrenzung der Oberflächendomänen eine nadelförmige Struktur auf. Man spricht in diesem Fall auch von *spike domains* (siehe Abb. 2.6) Eine weitere Besonderheit von $LiNbO_3$ besteht in der Asymmetrie der Hysterese, wobei die Koerzitivfeldstärke für die *Vorwärtspolung* $E_{C,V}$ (Umschalten aus der ursprünglichen, also nach der Herstellung des eindomänigen Kristalls vorliegenden Polarisationsausrichtung) immer höher liegt als diejenige für die *Rückwärtspolung* $E_{C,R}$ (Umschalten zurück in die ursprünglichen Polarisationsausrichtung)[10]. Dies wird auf ein *internes Feld* $E_{int} = (E_{C,V} + E_{C,R})/2$ (siehe Abb. 2.5) zurückgeführt, welches das Umschalten in die Vorwärtsrichtung erschwert und in die Rückwärtsrichtung begünstigt. Aufgrund der experimentell nachgewiesenen linearen Abhängigkeit des internen Feldes vom

[10] Außerdem ist die zur *Erstpolung* aus dem tatsächlichen Ursprungszustand benötigte Feldstärke $E^1_{C,V}$ noch geringfügig höher als alle folgenden Vorwärtspolungsfeldstärken [38].

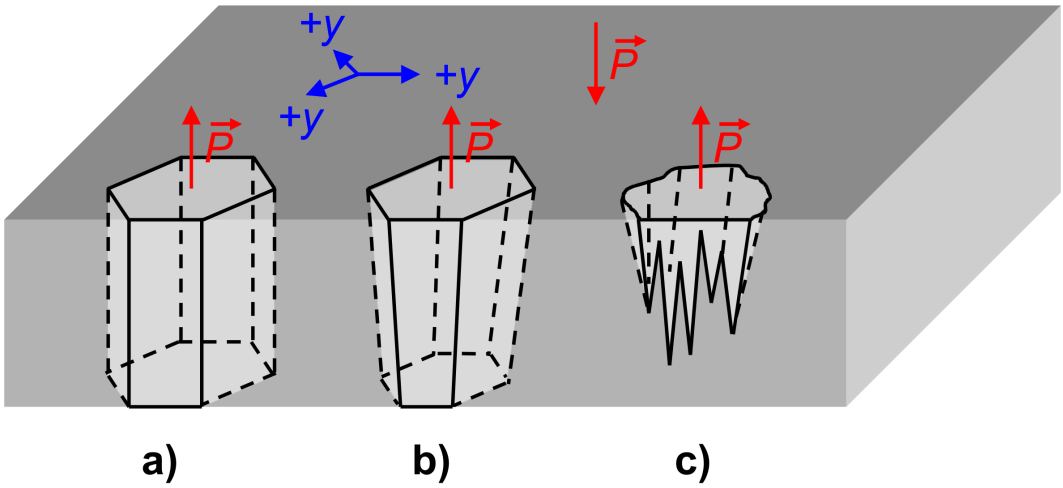

Abbildung 2.6: Typische Domänenformen in $LiNbO_3$: a) Volumendomäne mit ungeladenen Domänenwänden (parallel zur z-Achse), b) Volumendomäne mit geladenen Domänenwänden (zur z-Achse geneigt), c) unregelmäßig geformte Oberflächendomäne (*spike domain*) mit nadelförmig zerklüfteter Begrenzung im Volumen. Dort treten ebenfalls geladene Domänenwände auf.

Lithiumdefizit werden die nichtstöchiometrischen Punktdefekte auch hier als Ursache angesehen [30]. Nach einer vollständigen Vorwärtspolung reorientiert sich das interne Feld im Laufe der Zeit (bei Raumtemperatur über Monate, bei über 200 °C innerhalb von Minuten [34]). Umgangssprachlich formuliert besitzt der Kristall also ein „Gedächtnis“ für die ursprüngliche Ausrichtung, welches im Laufe der Zeit oder durch Tempern gelöscht wird. Daher ist auch das ferroelektrische Schalten einer physischen 180°-Drehung des Kristalls nur in erster Näherung äquivalent.

Soll nun nicht das gesamte Kristallvolumen geschalten, sondern eine c^+/c^--*Domänenstruktur* erzeugt werden, so kann dies im einfachsten Fall durch Unterbrechung des Schaltvorgangs nach der Domänennukleation bei einer großflächig kontaktierten Probe erfolgen. Die bis dahin an Inhomogenitäten oder Oberflächendefekten nukleierten Keime bzw. schon gewachsenen Domänen werden dann „eingefroren“ und man erhält eine quasi-stochastische Struktur. Alternativ können auch Spannungspulse geeigneter Höhe und Dauer an die Elektroden angelegt werden. Diese wenig aufwendigen Methoden sind vor allem dann von Interesse, wenn beispielsweise zur Untersuchung des Nanostrukturaufbaus eine größere Anzahl domänenstrukturierter Proben zügig bereitgestellt werden soll, ohne dass an diese Strukturen besondere Anforderungen gestellt werden.

Bei vielen Anwendungen, wie z. B. zur optischen Frequenzmischung, digitalen Informationsspeicherung oder auch für die „vollständige“ ferroelektri-

sche Lithografie werden jedoch wohldefinierte Domänenstrukturen verlangt. Um diese zu realisieren, sind gegenwärtig folgende technologische Ansätze von Bedeutung:

- Strukturierte Elektroden
- Schalten mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops
- Elektronen- und Ionenstrahlen
- Optische Domänenstrukturierung

Dabei handelt es sich bei der Polung mit strukturierten Elektroden um den gegenwärtigen Industriestandard, der ältere Methoden, die zumeist hohe Temperaturen erfordern (Titan-Eindiffusion durch die $+z$-Fläche, Li_2O-Ausdiffusion aus der $+z$-Fläche, dotierte Schmelzen und Erhitzen nach einer SiO_2-Beschichtung der $+z$-Fläche [44]), abgelöst hat. Damit ist diese Methode auch die Referenz für die anderen, zumeist neueren und noch nicht perfektionierten Verfahren.

Strukturierte Elektroden

Diese Technik wird im industriellen Maßstab zur Herstellung des für Anwendungen zur optischen Frequenzmischung (Quasiphasenanpassung) gefragten periodisch gepolten Lithiumniobats *(periodically poled lithium niobate, PPLN)* eingesetzt. Hierzu werden ein- oder beidseitig fotolithografisch streifenförmig strukturierte Elektroden (siehe Abb. 2.7) auf den zu polenden Kristall aufgebracht. Beim Anlegen einer Spannung wird dann im Idealfall nur das kontaktierte Volumen geschalten und die Elektrodenform als Domänenmuster abgebildet. Allerdings ist die Auflösung des Verfahrens einerseits durch das große Aspektverhältnis von Kristalldicke zu Strukturbreite begrenzt, andererseits erhält man infolge der inhomogenen Streufelder am Elektrodenrand breitere Domänen [25]. Periodenlängen bis hinunter zu 4 µm in 0,5 mm dickem kongruenten $LiNbO_3$ [45] und 1,4 µm als ca. 200 µm tiefe Oberflächendomänen in magnesiumdotiertem $LiNbO_3$ [46] konnten so erzeugt werden.

Schalten mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops

Das Schalten mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops *(Atomic Force Microscope, AFM)* ist ein serielles Verfahren, d. h. die zu erzeugenden Domänenstrukturen werden nacheinander angefahren oder abgerastert. Auf der rückseitig großflächig kontaktierten Probe wird eine AFM-Spitze im Kontaktmodus

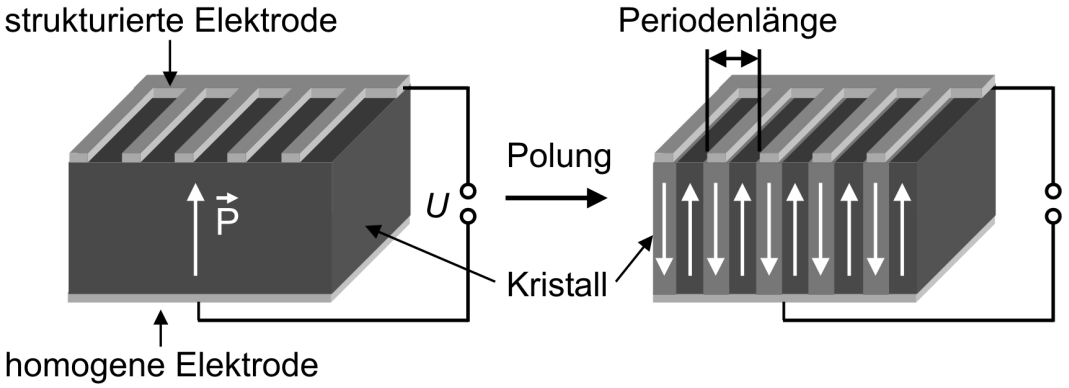

Abbildung 2.7: Prinzip der Polung mit strukturierten Elektroden (nach [25]).

(siehe Abschnitt 2.4) positioniert. Durch das Anlegen von Spannungspulsen zwischen Spitze und Rückelektrode kann ein gewisses Probenvolumen unter der Spitze geschalten werden. Andererseits ist es auch möglich, mit der konstant elektrisch vorgespannten Spitze Domänen zu schreiben. Ursprünglich stammt dieses Verfahren aus dem Bereich der Dünnfilm-Ferroelektrika [47], ist aber auch schon seit geraumer Zeit auf dickeren Einkristallen angewandt worden (z. B. $BaTiO_3$ [48]). Besonders vorteilhaft ist dabei, dass die erzeugten Domänen zeitnah nach dem Schalten mit demselben Rasterkraftmikroskop abgebildet werden können. Problematisch ist jedoch im Fall von (insbesondere kongruentem) $LiNbO_3$ das hohe Koerzitivfeld. Daher werden für diese Experimente hauptsächlich mechanisch dünngeschliffene, mitunter nachträglich noch durch Trockenätzen weiter abgedünnte Einkristalle benutzt, um die Benutzung von Hochspannung im AFM zu umgehen. Auf diese Weise wurden runde bzw. hexagonale Domänen im Größenbereich von ca. 100 nm bis >1 µm in NSLN-Proben der Dicken 800 nm bis ca. 5 µm unter Benutzung von Spannungspulsen im Bereich von 20-100 V und 10 ms-1,5 h Dauer geschrieben [49, 50]. Eine der kleinsten erzeugten stabilen Domänen (Größe 6 nm) wurde mit einem Spannungspuls von 15 V Höhe und 60 ns Dauer in 100 nm dicken NSLT[11] geschrieben [51].

Relativ häufig wurde allerdings auch die für mögliche Speicheranwendungen unerwünschte Ausbildung ringförmiger Domänen in CLN beobachtet, sowohl für dünnere (800 nm, [52]) als auch für dickere Proben (50 µm, [53]). Begründet wurde dieser Effekt häufig mit dem sogenannten „antiparallelen“ bzw. „ferroelektroelastischen“ Schalten durch die mechanische Einwirkung der AFM-Spitze auf die Probe [54–56], andererseits aber auch durch „abnormales

[11]NSLT = Nah-stöchiometrisches Lithiumtantalat ($LiTaO_3$). Dieses Material ist zu $LiNbO_3$ isomorph und verhält sich daher in vielen Aspekten sehr ähnlich. Insbesondere gibt es vergleichbare Einflüsse der Stöchiometrie auf die ferroelektrischen Eigenschaften.

Schalten“ infolge verbliebener Abschirmladungen [53]. Auf die Domänengröße hat die umgebende Luftfeuchtigkeit infolge des Wassermeniskus' an der Spitze entscheidenden Einfluss. In trockener Stickstoffatmosphäre konnten deutlich kleinere Domänen in NSLT erzeugt werden [57]. Eine weitere Schwierigkeit ist die zeitliche Stabilität der mit dem AFM in Einkristalle eingeschriebenen Domänen. So wurden zeitliche Formveränderungen von sub-µm-Domänen in NSLN hin zu einer stabileren Ausrichtung der Domänenwände parallel zu den y-Achsen beobachtet, die durch die fortgesetzte Abbildung mittels Piezoresponse-Mikroskopie (siehe Unterabschnitt 2.4.1) induziert wurden. In CLN wurde hingegen keine Veränderung bemerkt, was auf das sogenannte *pinning* (Festhalten) der Domänenwände an den dort zahlreicheren Defekten zurückgeführt wurde [58]. Darüber hinaus kommt es im Laufe der Zeit auch zum Rückschalten in den Ausgangszustand, insbesondere für Oberflächendomänen unterhalb einer kritischen Ausdehnung in dickeren Kristallen [59, 60].

Unter Verwendung von Hochspannung im AFM (>3 kV) war es möglich, stabile Domänen mit großem Aspektverhältnis im Größenbereich von 0,5-1,5 µm durch die gesamte Kristalldicke (in diesem Fall 150 µm-250 µm) durchzuschalten, sowohl als schnurartige Punktdomänen an einer festen Position als auch in Form von Streifendomänen durch Abrastern. Bemerkenswert ist dieses Durchschalten deswegen, da das von der Spitze erzeugte Feld bereits in einigen 10 µm Materialtiefe schon auf Werte weit unterhalb des Koerzitivfeldes abgefallen ist. Als treibende Kraft dieses als *ferroelectric domain breakdown* bezeichneten Effekts wurde die Grenzflächenladungsdichte der Domänenspitze identifiziert, welche zu einer *Coulomb*-Instabilität der Domänenwand führt. Anschaulich ausgedrückt, treibt sich die Domäne also selbsttätig durch den Kristall [61–63].

Elektronen- und Ionenstrahlpolen

Bereits im Jahr 1991 gelang es durch Abrastern mit einem fokussierten Elektronenstrahl, durchgängige Streifendomänen der Periodenlänge 7,5 µm in 500 µm dickem $LiNbO_3$ bei Raumtemperatur ohne ein zusätzlich angelegtes elektrisches Feld herzustellen und effektive optische Frequenzverdoppelung mittels Quasiphasenanpassung an diesen PPLN-Strukturen nachzuweisen [64]. Der Strahl wurde dabei auf die $-z$-Seite gerichtet, wohingegen auf die $+z$-Seite eine Metallschicht aufgedampft und mit dem Probenhalter verbunden wurde. Als Ursache für das Schalten der Polarisation wird das von den sich auf dem isolierenden $LiNbO_3$ akkumulierenden Elektronen erzeugte Feld angesehen [44]. Zur besseren Lokalisierung der Elektronen nach dem Einstrahlen wurde die

Beschichtung der zu polenden Probe mit einem Pufferdielektrikum mit einer hohen Anzahl von Fallenzuständen (per *spin coating* aufgetragener Fotolack) vorgeschlagen. Allerdings zeigten sich in den dazu durchgeführten Versuchen keine gleichmäßig umgepolten Bereiche, sondern Zusammenballungen von nadelartigen Oberflächendomänen mit Durchmessern $< 1\,\mu m$ und Längen bis $350\,\mu m$ in $500\,\mu m$ dickem $LiNbO_3$ [65].

Neben Elektronen- kann auch Ionenbestrahlung zur strukturierten Polung eingesetzt werden, allerdings beschäftigen sich die betreffenden Arbeiten zumeist mit der unfokussierten Bestrahlung größerer Flächen. So wurde beispielsweise eine Koerzitivfeldabsenkung in 5% Mg dotiertem, kongruenten $LiNbO_3$ nach der Bestrahlung mit $^3He^{2+}$ (Energie 41 MeV) nachgewiesen. Probendicke und Ionenenergie waren dabei so bemessen, dass 99,9% der Ionen den Kristall wieder verlassen, die Probe also *durchstrahlt* wird und die Veränderungen im Polungsverhalten folglich nicht auf implantierte Ionen, sondern die beim Durchstrahlen entstandenen Strahlenschäden zurückgehen. Nach der großflächigen Kontaktierung der Probe mit flüssigen Elektroden (wässrige Salzlösung) wurde das angelegte Feld langsam erhöht. Dabei schalten die durchstrahlten Bereiche wegen des abgesenkten Koerzitivfeldes bereits bei niedrigeren Feldstärken [66]. Durch Aufbringen und streifenförmiges Strukturieren von Fotolack (Periodenlängen $5{,}3 - 18\,\mu m$) nach der Ionenbestrahlung und anschließendes Anlegen von Spannungspulsen (5 kV, 600 ms) über flüssige Elektroden wurde versucht, in diesen Proben periodische Domänenstrukturen zu erzeugen. Zwar wurde in den bestrahlten Bereichen die Struktur der Lackmaske besser in ein Domänenmuster umgesetzt als in den unbestrahlten, allerdings wies dieses Muster noch relativ viele Störungen und Aussetzer auf. Außerdem wurde die hier erwünschte durchgängige Polung (Volumendomänen) nicht erreicht [67].

Eine Kombination von Ionenbestrahlung und Schalten mit der AFM-Spitze wird in [68] vorgestellt: He-Ionen mit Energien von einigen 100 keV wurden in ca. $0{,}5 - 1\,\mu m$ Tiefe in $500\,\mu m$ dickes $LiNbO_3$ implantiert, anschließend konnten mit der AFM-Spitze stabile sub-µm-Domänen durch Pulse von $10 - 100\,V$ Amplitude und $1\,ms - 100\,s$ Dauer erzeugt werden. Dabei erwiesen sich die Domänengrößen als nahezu unabhängig von der Pulsdauer. Als Grund für die Domänenstabilität wurde angeführt, dass es in der Tiefe der implantierten Ionen zur Ausbildung einer abschirmenden Schicht mit unterdrückter Ferroelektrizität gekommen sei. Daher können Oberflächendomänen auf dieser Schicht mit ihrem gesamten Querschnitt „aufsitzen“ und die instabile nadelartige Formgebung der Unterseite entfällt.

Optische Domänenstrukturierung

Im letzten Jahrzehnt wurde die Beeinflussung des Polungsverhaltens von $LiNbO_3$ durch die Beleuchtung mit sichtbarem und UV-Licht in mehreren experimentellen Arbeiten detailliert erforscht. Größtenteils bestand die Motivation dieser Forschungen in der Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung von PPLN für optische Anwendungen. Dabei stellte sich heraus, dass in verschiedenen Parameterbereichen von Intensität und Wellenlänge unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse mit dem Kristall auftreten, so dass sich keine gemeinsame, einzelne Ursache für den Beleuchtungseinfluss auf die Polung angeben lässt. Sehr deutlich machten sich darüber hinaus Unterschiede in Stöchiometrie und Dotierung bemerkbar. Generell lassen sich die entwickelten Methoden in *optisch unterstützte Polung* und *direkte optische Polung* einteilen.

Bei den Verfahren der ersten Kategorie ist neben der Beleuchtung ein zusätzliches elektrisches Feld zum Schalten erforderlich. Dabei sind Nukleations- und Koerzitivfeld in den beleuchteten Bereichen gegenüber dem Dunkelwert herabgesetzt, so dass es dort beim Hochfahren der Feldstärke zuerst zu einer Polung kommt. Zum Anlegen des Feldes werden häufig flüssige Elektroden (z. B. wässrige LiCl-Lösung, aber auch Leitungswasser) benutzt. Dadurch wird die Probe homogen kontaktiert und es entfallen Zwischenräume oder Luftspalte, durch die es wegen der hohen Dielektrizitätskonstante des Ferroelektrikums zu einem starken Feldabfall kommen würde. Zudem sind die Flüssigkeiten für die interessierenden optischen und ultravioletten Wellenlängen transparent. Allerdings ist die Präparation der flüssigen Elektroden verhältnismäßig aufwendig, da unter Umständen eine Spannungsfestigkeit bis in den Kilovoltbereich erforderlich ist. Üblicherweise werden die Flüssigkeiten in zwei gegenüberliegende O-Ringe eingebracht, die durch den Probenhalter an den Kristall (typischerweise in Form eines Plättchens von $\leq 1\,\mathrm{mm}$ Dicke) gepresst werden (siehe Abb. 2.8). Bei der direkten optischen Polung ist kein zusätzliches Feld erforderlich, die Domänen werden also direkt durch die Beleuchtung „geschrieben“. Anhand der experimentellen Befunde lassen sich folgende Parameterbereiche abgrenzen:

1. Optisch unterstützte Polung mit UV-Licht mit Photonenenergien unterhalb der Bandlücke ($\lambda > 308 \ldots 320\,\mathrm{nm}$) mit Intensitäten der Größenordung $10\,\mathrm{mW/cm^2}$ bis $1\,\mathrm{W/cm^2}$

2. Optisch unterstützte Polung mit UV-Licht knapp oberhalb der Bandlücke ($\lambda = 305\,\mathrm{nm}$) mit Intensitäten der Größenordung $10\,\mathrm{mW/cm^2}$

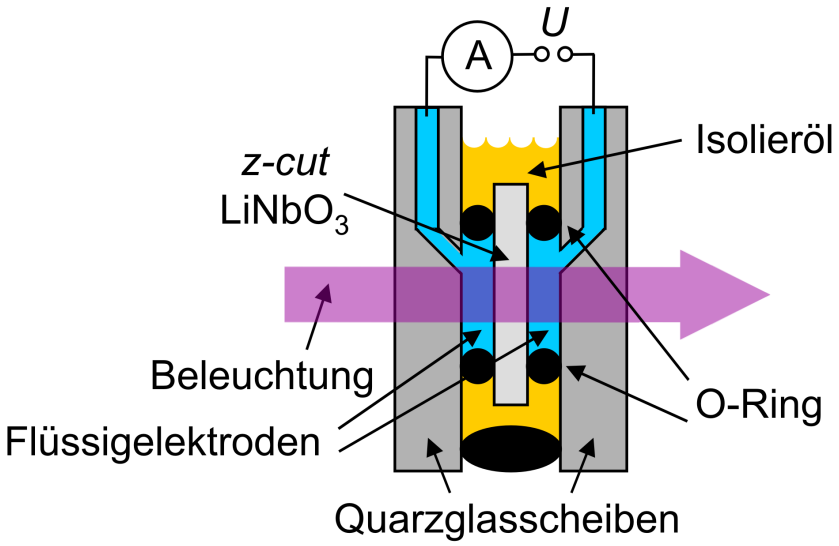

Abbildung 2.8: Prinzip des optisch unterstützten Polens: Die Probe wird beidseitig homogen mit Salzlösung innerhalb der flexiblen O-Ringe kontaktiert. Der Probenhalter ist für die verwendete Beleuchtung (sichtbares Licht, UV) transparent. Elektrische Durchschläge um den Kristall werden durch das Isolieröl vermieden. Die angelegte Spannung U reicht lediglich zum Schalten der beleuchteten Bereiche mit abgesenkter Koerzitivfeldstärke aus (nach [25]).

3. Optisch unterstützte Polung mit sichtbarem Licht im Bereich von $\lambda = 488 \ldots 514\,\mathrm{nm}$ und Intensitäten der Größenordnung $1\,\mathrm{kW/cm^2}$ bis $100\,\mathrm{kW/cm^2}$

4. Direkte optische Polung mit UV-Licht weit oberhalb der Bandlücke ($\lambda = 244\,\mathrm{nm}$) und Intensitäten von $100 - 150\,\mathrm{kW/cm^2}$

5. Direkte optische Polung mit UV-Laserpulsen (Dauer $7 - 25\,\mathrm{ns}$) bei $\lambda = 248\,\mathrm{nm}$ und $\lambda = 298 \ldots 306\,\mathrm{nm}$ mit Intensitäten (während der Pulsdauer) im Bereich von einigen $\mathrm{MW/cm^2}$ bis $100\,\mathrm{MW/cm^2}$

Erste Versuche mit undotiertem CLN im Parameterbereich 1 ergaben eine Reduktion des Koerzitivfeldes um ca. 5 % unter Bestrahlung mit einigen $\mathrm{W/cm^2}$ bei $\lambda = 334$ nm. Entscheidend war, dass die Beleuchtung im Moment der Domänennukleation vorhanden war. Dann allerdings blieb das Koerzitivfeld in den so umgepolten Bereichen über Stunden erniedrigt [25, 69]. Weitere Untersuchungen an Mg:CLN (magnesiumdotiertem kongruenten Lithiumniobat) ließen eine starke Abhängigkeit von der Dotierkonzentration erkennen. Für Proben mit Dotierungen oberhalb der kritischen Konzentration $[\mathrm{Mg}]_\mathrm{C}$ war bei deutlich geringeren Intensitäten im Bereich einiger $10\,\mathrm{mW/cm^2}$ bei derselben Wellenlänge eine starke und reversible Reduktion des Koerzitivfeldes

bis auf die Hälfte des Dunkelwertes zu beobachten, wobei an schwächer dotierten Kristallen unter gleichen Bedingungen keine Veränderung messbar war. Bestrahlung mit kürzerwelligem UV-Licht ($\lambda = 305\,\mathrm{nm}$) im Bereich starker optischer Absorption (Parameterbereich 2) ergab eine zunehmende und nachhaltige Reduzierung des Koerzitivfeldes zwischen $3 - 40\,\%$ mit wachsendem Mg-Gehalt unterhalb von $[\mathrm{Mg}]_\mathrm{C}$, stärker dotierte Kristalle wurden hingegen beim Polungsvorgang zerstört [38].

Unter Ausnutzung des UV-unterstützten Schaltens im Bereich 1 gelang die Herstellung periodischer, vollständig durchgepolter Streifendomänen (Periode $10\,\mu\mathrm{m}$) unter Verwendung von strukturiertem Fotolack als lokalem UV-Filter ($500\,\mu\mathrm{m}$ dickes, 1,3 mol% Mg-dotiertes NSLN, $\lambda = 334\,\mathrm{nm}$, Intensität $40\,\mathrm{mW/cm^2}$) [70]. Zuvor war bereits eine periodische Strukturierung mit dem UV-Licht einer Hochdruck-Quecksilberdampflampe unter Verwendung einer Schattenmaske in 5 mol% Mg-dotiertem CLN durchgeführt worden [71]. Im gleichen Material wurde in der Diplomarbeit des Verfassers die Möglichkeit des seriellen Schreibens von c^+-Oberflächendomänen durch Abrastern mit einem UV-Laserfokus ($\lambda = 325\,\mathrm{nm}$, Intensität $660\,\mathrm{mW/cm^2}$) demonstriert [72].

Eine umfassende theoretische Erklärung der Koerzitivfeldverringerung für den Parameterbereich 1 steht bisher noch aus. In allen diesen Fällen wurde die Nukleation immer auf der $-z$-Seite des Kristalls beobachtet, unabhängig davon, auf welche Seite das UV-Licht eingestrahlt wurde. Da der Effekt auf eine Dotierung oberhalb von $[\mathrm{Mg}]_\mathrm{C}$ beschränkt ist, ist ein entscheidender Einfluss der nur hier vorhandenen $\mathrm{Mg_{Nb}}$-Defekte anzunehmen. Es wird vermutet, dass diese Effekte lichtinduziert umgeladen werden und die auf diese Weise freigesetzten Ladungsträger die interne Abschirmung derartig beeinflussen, dass Bedingungen für eine erleichterte Nukleation an der $-z$-Seite geschaffen werden. Auch wird von einer Reduzierung des *pinnings* schon vorhandener Domänenwände an den Defekten ausgegangen [38, 73].

Im Falle der Beleuchtung oberhalb der Bandlücke (Bereich 2) wurde ein Modell graduell abnehmender Photoleitfähigkeit zur lichtabgewandten Seite hin postuliert. Die auf der lichtzugewandten Seite erhöhte Leitfähigkeit führt an der lichtabgewandten Seite zu einer erhöhten Feldstärke, da die Spannung am Kristall dort effektiv über eine kürzere Strecke anliegt. Dies ermöglicht eine Polung bei kleinerer Spannung als im unbeleuchteten Fall. Dieses Modell erklärt insbesondere die in derartigen Fällen im Experiment beobachtete Domänennukleation auf der lichtabgewandten Seite [38, 73].

Im Parameterbereich 3 gelang die Strukturierung von Domänen mit einem gerasterten Laserfokus in undotiertem bzw. schwach mit Erbium dotiertem CLN. Dabei konnte durch Messung des Stokes/Antistokes-Verhältnisses

mittels Mikro-Ramanspektroskopie eine lokale Erhitzung des Materials ausgeschlossen werden [74, 75]. Vergleichsmessungen mit oberhalb von $[Mg]_C$ magnesiumdotiertem CLN und NSLN unter diesen Parametern zeigten wie im Fall des Bereichs 1 eine deutlich stärkere Nukleationsfeldverringerung[12] der dotierten Proben, hier bis auf ca. 10 % des Dunkelwertes. Bemerkenswert ist der sehr geringe Absorptionskoeffizient der Proben bei den benutzten Wellenlängen von $\lambda = 514\,\mathrm{nm}$, 488 nm und 457 nm, welcher mit $\alpha < 0{,}005\,\mathrm{mm}^{-1}$ abgeschätzt werden konnte. Damit verlässt praktisch die gesamte Lichtintensität wieder den Kristall [76, 77].

Die Untersuchung des spektralen Verlaufs der Nukleationsfeldreduktion in 5 % magnesiumdotiertem CLN im Bereich von $\lambda = 351 \ldots 799\,\mathrm{nm}$ ergab einen stärkeren Einfluss der kürzeren Wellenlängen. Wie im Bereich 1 erfolgte auch hier die Nukleation immer auf der $-z$-Seite. Darüber hinaus zeigt das Reduktionsverhältnis ein Sättigungsverhalten, d. h. ab einer bestimmten Beleuchtungsintensität nimmt das verbliebene Nukleationsfeld nicht weiter ab. Der Wert dieser Sättigungsintensität beträgt im Bereich von $\lambda = 488 \ldots 530\,\mathrm{nm}$ etwa $0{,}7\,\mathrm{kW/cm^2}$ bei der Fokussierung auf die $-z$-Seite und $1{,}3\,\mathrm{kW/cm^2}$ bei der Fokussierung auf die $+z$-Seite. Die dabei erreichten Nukleationsfelder lagen im Bereich der Sättigung unabhängig von der Einstrahlrichtung bei 20 % ($\lambda = 488\,\mathrm{nm}$) bzw. 26 % ($\lambda = 530\,\mathrm{nm}$) des Dunkelwertes. Zum anderen wurde auch ein Anfangsschwellwert der Intensität (ca. $0{,}2\,\mathrm{kW/cm^2}$) beobachtet, unterhalb dessen kein Einfluss der Beleuchtung auf das Polungsverhalten auftrat [78]. In 1 % Mg-dotiertem NSLN wurde bei noch höheren Intensitäten ($64 - 390\,\mathrm{kW/cm^2}$) bei $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ sogar eine Reduktion auf 1,3 % des Dunkelwertes gemessen, wodurch eine Domänenstrukturierung mit der für $LiNbO_3$ ungewöhnlich niedrigen Feldstärke von $30\,\mathrm{V/mm}$ möglich war [79].

Als Erklärungsansätze für die Koerzitiv- bzw. Nukleationsfeldverringerung im Bereich 3 wurden der photorefraktive Effekt (beispielsweise durch eine Umladung der kaum vermeidbaren Fe^{2+}/Fe^{3+}-Fallenzustände) und das daraus resultierende und um den Fokusbereich konzentrierte Raumladungsfeld genannt. Auch über einen Einfluss des pyroelektrischen Effekts wurde spekuliert. Da jedoch im Intensitätsbereich von $\mathrm{kW/cm^2}$ eine Erwärmung des Kristalls ausgeschlossen werden konnte, kann dieses Argument nur bei noch höheren Intensitäten angebracht werden. Zusätzlich wurde wiederum über eine Unterdrückung des *pinnings* spekuliert [73–77].

[12] Bei diesen Messungen wurde nicht das Koerzitivfeld, definiert über das Abfließen einer bestimmten Ladungsmenge über die Elektroden bzw. einen Grenzwert des Polungsstroms, sondern der Wert des angelegten Feldes beim ersten Auftreten einer invertierten Domäne registriert. Für Domänenstrukturierungsanwendungen ist diese Angabe nützlicher.

Deutlich davon zu unterscheiden sind die Methoden der direkten optischen Polung (Bereiche 4 und 5). Bei den benutzten Wellenlängen absorbiert das Material bereits stark, so dass die Beleuchtung nur oberflächennahe Gebiete erreicht. Nach [80] liegt die $1/e^2$-Eindringtiefe für $\lambda = 244\,\mathrm{nm}$ bei 30 nm. Daher sind mit diesen Methoden nur Oberflächendomänen strukturierbar. Die zur Polung ohne ein zusätzliches elektrisches Feld erforderlichen Intensitäten liegen knapp unterhalb der Schwelle, ab welcher ein Materialabtrag von der Oberfläche durch thermische Effekte einsetzt.

Im Parameterbereich 4 konnten durch Scannen des Laserfokus in undotiertem bzw. schwach eisendotiertem CLN Streifendomänen von ca. 1 µm Breite erzeugt werden. Diese waren allerdings über ihre Fläche nicht vollständig geschalten. Bei geringeren Intensitäten erfolgte das Umschalten der Polarisation nur in Form nanoskaliger Punktdomänen, und auch bei höheren Intensitäten waren innerhalb der Streifen noch Nanodomänen der umgekehrten Polarität vorhanden. Zudem wurde durch die gerasterte Beleuchtung die Topografie der Oberfläche verändert. Zur Erklärung der Domäneninversion wurde eine Veränderung der Abschirmung durch pyroelektrische Effekte (Verringerung von P_S) infolge der lokalen Erhitzung sowie die Photogeneration von Elektron-Loch-Paaren durch das UV-Licht, deren anschließende Trennung und der Transport der einzelnen Spezies zu verschiedenen Seiten des Kristalls hin postuliert. Während der auf die Weiterbewegung des Fokus folgenden Abkühlung soll sich durch den nicht ebenso schnell relaxierenden Abschirmzustand ein zum Umschalten ausreichendes Feld aufbauen [80]. Bemerkenswerterweise führte die Bestrahlung auf der $+z$-Seite zu einer lokalen Erhöhung des Koerzitivfeldes bei einer nachfolgenden Polung im elektrischen Feld, so dass unter diesen Bedingungen sogar eine Strukturierung über *UV-unterdrücktes Polen* möglich wird. Hierbei wurde eine bessere Strukturqualität der erzeugten Strukturen in 5 % magnesiumdotiertem gegenüber undotiertem CLN beobachtet [81].

Noch höhere Intensitäten werden im Parameterbereich 5 eingesetzt, allerdings nur in Form einzelner Pulse von der Dauer einiger Nanosekunden. Auch hier wird wieder nur geringfügig unterhalb der Materialabtragungs-Schwelle gearbeitet, die für Einzelpulse etwa bei $0{,}5\,\mathrm{J/cm^2}$ liegt [82]. Die experimentellen Untersuchungen beschränken sich bisher auf undotiertes CLN. Auf der $+z$-Seite wurden bei unstrukturierter Beleuchtung selbstorganisierte Domänenstrukturen im Form von etwa $150 - 300\,\mathrm{nm}$ breiten Streifen beobachtet, die quasi-periodische und selbstähnlich-fraktale Bereiche mit starkem Bezug zur Kristallsymmetrie aufwiesen [82, 83]. Auf der $-z$-Seite konnten periodische Domänenanordnungen generiert werden, indem die Beleuchtung durch die Laserpulse mittels einer Phasenmaske räumlich moduliert wurde. Wie schon

im Bereich 4 ergaben sich bei geringeren Intensitäten zunächst Anhäufungen von Punktdomänen, erst bei intensiveren Pulsen wurden die Streifen kontinuierlich [84]. In [73] wird darauf hingewiesen, dass es bei den hier benutzten sehr hohen Intensitäten auch schon zu einem geringfügigen Ausdiffundieren von Lithium kommen kann, was die Polung beeinflusst. Auch die Diffusion von Lithium im Material selbst wird als mögliche Ursache erwogen [85].

Zusammenfassend lässt sich für die optischen Polungsverfahren feststellen, dass die ursprünglich angestrebte Erzeugung periodischer Volumendomänen, deren Qualität über das mit strukturierten Elektroden erzeugte PPLN hinausgeht, nicht gelang. Jedoch wird darauf hingewiesen, dass sich aus Oberflächendomänen durch domänensensitives Ätzen (siehe Unterabschnitt 2.2.4) topografische Mikro- und Nanostrukturen z. B. für Wellenleiteranwendungen erzeugen lassen. Auch für die Ferroelektrische Lithografie sind Oberflächendomänenstrukturen verwendbar (siehe Abschnitt 4.2).

2.2.4 Abbildung von Domänenstrukturen

Für viele Anwendungen domänenstrukturierter Ferroelektrika, darunter auch die Ferroelektrische Lithografie, ist es erforderlich, die Domänenstruktur in einem möglichst großen Probenvolumen (lateral und in die Tiefe) möglichst hochaufgelöst zu charakterisieren. Es ist eine Reihe von Verfahren unter Rückgriff auf Optische Mikroskopie, Raster- oder Transmissionselektronenmikroskopie sowie Rastersondenmikroskopie bekannt, um jeweils Teilen dieses universellen Anspruchs gerecht zu werden. Dabei bietet sich zunächst eine allgemeine Unterteilung in *destruktive* und *nicht-destruktive* Methoden an. Kennzeichen der destruktiven Verfahren ist die nachhaltige Veränderung der Probenoberfläche, welche bei den nichtdestruktiven Verfahren unterbleibt.

Domänensensitives Ätzen

Die weitaus größte Bedeutung unter den destruktiven Verfahren besitzt das *domänensensitive Ätzen*, welches nach wie vor sehr häufig zur Domänenstrukturanalyse benutzt wird. Zuerst wurde dieses Verfahren an $BaTiO_3$ zur Unterscheidung von c^+- und c^--Domänen unter Verwendung von Flusssäure, Phosphorsäure oder Salzsäure als Ätzmittel eingesetzt. Hierbei ist die Ätzrate (Materialabtrag je Zeiteinheit) auf c^+-Domänen höher als auf c^--Domänen, diejenige der a-Domänen liegt zwischen diesen beiden Randwerten. Damit wird die Domänenstruktur in eine korrespondierende Topografiestruktur überführt.

Im Gegensatz dazu zeigte sich für $LiNbO_3$ eine höhere Ätzrate der c^--Domänen. Der Grund für die domänenspezifischen Ätzraten wie auch Abhän-

gigkeiten von Stöchiometrie, Dotierung, Temperatur und Wahl des Ätzmittels[13] sind noch nicht vollständig verstanden. Als ein mögliches Modell wurde die bevorzugte Aufnahme von Protonen aus der Säure an der c^--Fläche, gefolgt von einer Reaktion mit HF_2^--Anionen postuliert [86]. Die Auflösung des Verfahrens wird durch das Anätzen der nicht-polaren Seitenwände begrenzt, ist jedoch mit <100 nm relativ hoch. Dadurch kann die Ätzmethode auch sinnvoll mit gegenüber der Lichtmikroskopie höher auflösenden Verfahren wie Rasterelektronen- oder Rasterkraftmikroskopie kombiniert werden. Über die reine Domänenstrukturabbildung hinaus ist zudem eine Mikrostrukturierung ferroelektrischer Materialien möglich, wie z. B. die Herstellung von Wellenleiterstrukturen [87], Relief-Gittern [88, 89] sowie AFM-Spitzen [90] und Cantilevern [91].

Optische Mikroskopie

Bei den nicht-destruktiven Verfahren hat die optische Polarisationsmikroskopie die längste Tradition, welche bis in die 1940er Jahre zurückreicht [92]. Die Probe wird dabei zwischen zwei gekreuzte Polarisatoren eingebracht. Transparente ferroelektrische Materialien sind üblicherweise doppelbrechend mit der Spontanpolarisation als optischer Achse. Damit kann einfallendes linear polarisiertes Licht im allgemeinen Fall in eine elliptische Polarisation überführt werden. Bei bestimmten Probendicken ist auch eine zirkulare oder gedrehte lineare Polarisation nach Durchlaufen des doppelbrechenden Volumens möglich. Damit kann schließlich ein Teil der Intensität den zweiten Polfilter (Analysator) passieren. Die Voraussetzung ist dabei, dass sowohl Ausbreitungs- wie auch Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes nicht mit der optischen Achse zusammenfallen. So ist es beispielweise möglich, in einem $BaTiO_3$-Einkristall mit (001)-Begrenzungsflächen bei senkrechter Durchstrahlung c und a-Domänen sowie auch verschieden zueinander orientierte a-Domänen zu unterscheiden. Allerdings entsteht (in Abwesenheit externer elektrischer Felder und mechanischer Verspannungen des Kristalls) kein Kontrast zwischen c^+ und c^--Domänen, da dann Einfallsrichtung und Spontanpolarisation parallel ausgerichtet sind. In diesem Fall wirkt für jede Ausrichtung des eingestrahlten linear polarisierten Lichts der ordentliche Brechungsindex, so dass es zu keiner Veränderung des Polarisationszustands nach Durchlaufen des Mediums kommt [93].

[13] Beispielsweise ein Gemisch aus einem Teil Flusssäure und zwei Teilen Salpetersäure bei erhöhten Temperaturen (60-110 °C).

Aus diesem Grund könnte man annehmen, dass die optische Mikroskopie als Analysemethode für domänenstrukturiertes $z-cut$-$LiNbO_3$, welches ja ausschließlich c^+- und c^--Domänen aufweist, ungeeignet sei. Jedoch gibt es zwei Effekte, die hier dennoch eine Domänenabbildung ermöglichen[14]. Der erste dieser Kontrastmechanismen wird über den *elektrooptischen Effekt* vermittelt, durch den sich innerhalb eines elektrischen Feldes in z-Richtung der ordentliche Brechungsindex n_O auf $n_O - \Delta n$ in der einen und $n_O + \Delta n$ in der anderen c-Domäne verändert. Dadurch wird die Domänenstruktur zu einem Phasenobjekt und kann mittels Phasenkontrastmikroskopie abgebildet werden (siehe Abb. 2.9) [94]. Mit geringerem Aufwand ist es auch möglich, die Domänenwände in normaler Durchlichtmikroskopie als dunkle Linien sichtbar zu machen, wenn die Probe leicht defokussiert wird. Der Grund hierfür liegt in der teilweisen Überführung von Phaseninformationen in den Amplitudenkontrast beim Defokussieren [95]. Sehr bedeutsam für die Praxis ist der Umstand, dass bereits das interne Feld (siehe Unterabschnitt 2.2.3) in $LiNbO_3$ genügt, um einen beobachtbaren Kontrast zu bewirken, wenngleich dieser durch Anlegen eines externen Feldes noch deutlich gesteigert werden kann. Damit ist es möglich, die Domänenstruktur mit einer Auflösung um 5 µm in einem gewöhnlichen Durchlichtmikroskop ohne die Notwendigkeit externer Felder, gekreuzter Polarisationsfilter oder einer Phasenkontrasteinrichtung zu analysieren [92, 96]. Diese Methode erwies sich aufgrund ihrer Einfachheit und Schnelligkeit als unverzichtbar für die experimentellen Arbeiten im Rahmen dieser Dissertation. Entsprechend den Eigenschaften des internen Feldes ist dieser „unmittelbare“ Kontrast stark von der Stöchiometrie abhängig und wird zudem durch Heizen der Probe verringert oder beseitigt.

Der zweite Effekt, welcher eine Abbildung einer c^+/c^--Domänenstruktur in $LiNbO_3$ ermöglicht, ist die *Spannungsdoppelbrechung* nahe den Domänenwänden, welche zwischen gekreuzten Polfiltern analog zum c/a-Kontrast sichtbar gemacht werden kann. Infolge der Umstrukturierungen im Kristallgitter finden sich insbesondere in den frisch umgepolten Bereichen mechanische Spannungen und lokale elektrische Felder in der x,y-Ebene, welche Doppelbrechungen mit optischen Achsen ebenfalls in der x,y-Ebene (und damit parallel zur Kristallgrenzfläche) zur Folge haben. Diese Doppelbrechungen sind wie auch der elektrooptische Kontrast abhängig von einem Feld in z-Richtung und werden durch Erwärmung des Kristalls oder eine Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung verringert. Die Breite der durch diese Doppelbrechung be-

[14] Einige der in diesem Abschnitt angeführten Quellen beziehen sich ausschließlich auf $LiTaO_3$. Wegen der engen Verwandtschaft zu $LiNbO_3$ sind die diskutierten Effekte allerdings qualitativ direkt übertragbar.

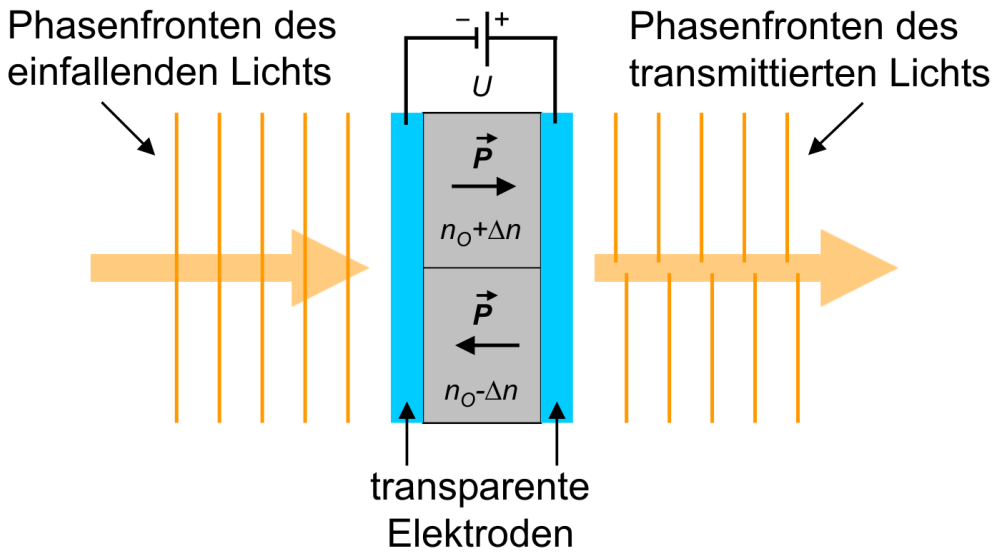

Abbildung 2.9: Prinzip der elektrooptischen Domänenvisualisierung mittels konventioneller Lichtmikroskopie. Das an den Kristall angelegte elektrische Feld führt zu einer Brechungsindexänderung $\pm\Delta n$ in den Domänen. Dadurch weisen die aus verschiedenen Domänen austretenden Wellenfronten einen Phasenversatz auf. Bei $LiNbO_3$ ist dieser Kontrast auch ohne angelegte Spannung infolge des internen Feldes vorhanden.

troffenen Region liegt üblicherweise um 2 µm. Insbesondere bei UV-unterstützt geschalteten Domänen können die doppelbrechenden Regionen auf einer Seite der Domänenwand auch größer sein (ca. 100 µm), sind aber jedoch in jedem Fall durch die Wand scharf (d. h. wiederum im 2 µm-Bereich) abgegrenzt [72, 96–98]. Eine Gegenüberstellung der beiden Methoden zeigt Abb. 2.10. Wie ersichtlich, gibt es starke Variationen im Spannungsdoppelbrechungskontrast, wohingegen mit der elektrooptischen Methode sämtliche Domänenwände gleich deutlich abgebildet werden.

Charakteristisch ist für beide Verfahren, dass lediglich die Lage der Domänenwände aus dem Mikroskopbild eindeutig abgeleitet werden kann. Die tatsächliche Zuordnung der Polarisationsausrichtung zu den Domänenflächen erfordert eine Dokumentation des Polungsvorgangs. Ebenso ist ein Abzählen der Wände vom Probenrand[15] möglich, sofern vorher die $+z$- oder $-z$-Seite markiert wurde. Darüber hinaus liefern beide Verfahren bedingt durch die Durchlichtgeometrie lediglich ein in z-Richtung gemitteltes 2D-Abbild der Domänen. Es gibt jedoch auch optische Methoden, welche durch stark fokussierte, konfokale Beleuchtung eine tomographische 3D-Abbildung der Domänenstruktur ermöglichen, entweder durch Aufzeichnung des frequenzverdoppelten Signals [92, 99] (Auflösung ca. 1 µm) oder durch Ramanstreuung an Phononen [100] (Auflösung ca. 300 nm).

[15] Infolge der üblicherweise begrenzten Elektrodengröße wird dieser nicht mitgeschalten.

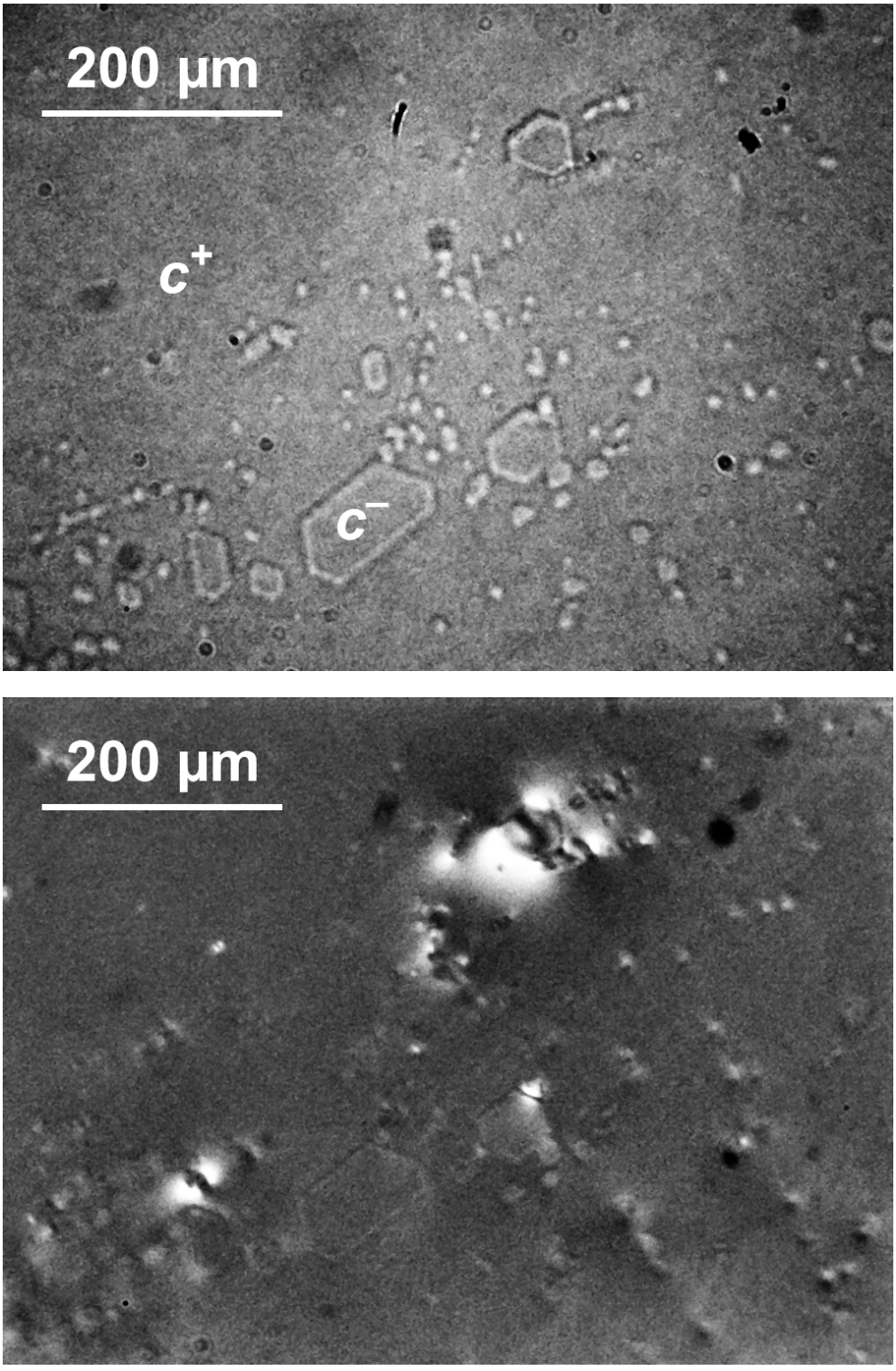

Abbildung 2.10: Typische zufällige Domänenstruktur in $LiNbO_3$, abgebildet mittels elektrooptischem Kontrast durch das interne Feld (oben) und durch Spannungsdoppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren (unten). Die inneren Bereiche der konvexen Sechsecke weisen c^--Polarität auf.

Weitere Methoden

Im Rasterelektronenmikroskop ist eine direkte Abbildung der Domänen, d. h. ohne Anätzen, durch Detektion der Sekundärelektronen möglich. Allerdings ist Elektronenmikroskopie auf Ferroelektrika wegen der geringen Leitfähigkeit und den resultierenden Aufladungen generell schwierig zu handhaben. Der Domänenkontrast wird auf elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen mit der intrinsischen Oberflächenladungsdichte, piezo- und pyroelektrische Reaktionen auf die durch den Elektronenstrahl eingetragene Ladung bzw. die erfolgende Erwärmung oder auch Asymmetrien im Elektronenverhalten in nichtzentrosymmetrischen Materialien zurückgeführt.

Bei dünngeschliffenen Proben ist eine Domänenvisualisierung auch im Transmissionselektronenmikroskop möglich, wobei mittels Elektronenholografie die Breite von 90°-Domänenwänden in $BaTiO_3$ zu $1{,}5 - 2{,}5\,\mathrm{nm}$ bestimmt werden konnte [101]. Inzwischen ist es mittels hochauflösendem TEM (HRTEM) möglich, einzelne Atome bzw. Ionen in der Einheitszelle direkt abzubilden[16] und durch Analyse ihrer Positionen den Polarisationszustand direkt zu ermitteln. Dabei stellte sich z. B. heraus, dass eine ungeladene 180°-Domänenwand in epitaktischen $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$-Dünnfilmen (Dicke 10 nm) nur die Breite einer projizierten Einheitszelle aufweist (ca. 0,6 nm) [102]. Allerdings wurden dort auch die energetisch ungünstigeren geladenen 180°-Domänenwände in der *head-to-head*-Konfiguration (die Polarisationsvektoren beider Domänen zeigen senkrecht auf die Wand) beobachtet. In diesem Fall wurden Wandbreiten von etwa 4,0 nm gemessen. Eine HRTEM-Studie aus dem Jahr 1986 ergab, dass die 180°-Domänenwände in $LiTaO_3$[17] nicht aufgelöst werden konnten, so dass deren Breite lediglich mit der damaligen Auflösungsgrenze (0,28 nm) nach oben abgeschätzt werden konnte [103]. Eine genaue Probendicke wurde nicht genannt, allerdings muss es sich um eine sehr dünne Schliffprobe ($< 1\,\mu\mathrm{m}$ Dicke) gehandelt haben, da sonst keine TEM-Messungen möglich gewesen wären. Eine unkritische Übernahme dieses Wertes auf dickere Einkristalle, wie sie in den hier durchgeführten Experimenten benutzt wurden, ist nicht angebracht.

Neben konventioneller Licht- und Elektronenmikroskopie gibt es noch eine Reihe von Rastersondenverfahren zur Domänenabbildung. Die größte Bedeutung kommt dabei derzeit der *Piezoresponse-Kraftmikroskopie* (PFM) zu, welche durch dynamische elektrische Anregung im Kontaktmodus die Orientie-

[16] Die Probe muss sehr genau orientiert werden, um alle Atome längs der Sichtachse übereinander abzubilden.

[17] Entsprechend dem Veröffentlichungszeitpunkt handelte es sich wahrscheinlich um kongruentes $LiTaO_3$ (CLT).

rung des piezoelektrischen Tensors abbildet, wodurch direkte Rückschlüsse auf die Polarisationsausrichtung möglich sind. Darüber hinaus können Domänen auch im Nichtkontaktmodus über *elektrostatische Kraftmikroskopie* (EFM) bzw. *Kelvin-Kraftmikroskopie* (KPFM) abgebildet werden, wobei der Kontrast durch verschieden starke elektrostatische Wechselwirkungen auf unterschiedlichen Domänen entsteht. Allerdings sind diese Kräfte stark von äußeren Bedingungen (interne und externe Abschirmung, pyroelektrische Ladungsumverteilung, Auslösen von Photoleitfähigkeit durch Beleuchtung) abhängig. Auf PFM und KPFM wird in den Unterabschnitten 2.4.1 und 2.4.2 näher eingegangen.

Auch mittels optischer Nahfeldmikroskopie (SNOM) können Domänen abgebildet werden, wobei je nach Methode die Fasersonde entweder zur lokalen Beleuchtung oder lokalen Detektion eingesetzt werden kann. Im Fall von $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$ kann die Doppelbrechung an der Domänenwand als Kontrastmechanismus ausgenutzt werden. Andere Möglichkeiten sind die Aufzeichnung des durch die optische Nichtlinearität erzeugten frequenzverdoppelten Signals oder die Modulation der elektrooptischen Brechungsindexänderung durch Anlegen eines Wechselfeldes [92, 104]. Mittels aperturloser Nahfeldmikroskopie *(scattering SNOM, s-SNOM)* konnte ein Domänenkontrast durch optische Anregung im fernen Infrarot nahe der Phononenresonanzen erzielt werden [105]. Die erreichbaren Auflösungen dieser Methoden liegen im Bereich von $100 - 200\,\mathrm{nm}$.

Die höchste Auflösung der Rastersondenverfahren für Zwecke der Domänenabbildung wurde bisher mit nichtlinear-dielektrischer Rasterkraftmikroskopie *(Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy, SNDM)* erreicht. Bei diesem Verfahren wird die ferroelektrische Probe als Kapazität eines im GHz-Bereich resonanten LC-Schwingkreises benutzt. Die Nichtlinearität der dielektrischen Antwort hat dabei eine periodische Verstimmung des Schwingkreises zur Folge, was einer Frequenzmodulation der Anregung entspricht und rein elektrisch und somit schnell ausgelesen werden kann [106]. Die Auflösung kann bis in den sub-nm-Bereich reichen, weswegen diese Methode als Ausleseverfahren für hohe Speicherdichten (dichte Domänenstrukturen in ferroelektrischen Schichten) propagiert wurde [51]. Untersuchungen an stark abgedünnten $LiTaO_3$-Einkristallen (Dicke $50 - 500\,\mathrm{nm}$) mit dieser Methode ergaben Domänenwandbreiten von $1 - 11\,\mathrm{nm}$, wobei dünnere Proben auch dünnere Domänenwände aufwiesen. Dafür wurde die Feldverteilung unter der Spitze verantwortlich gemacht, die Verbreiterung ist also methodenbedingt und nicht notwendigerweise eine Materialeigenschaft. Zudem erwiesen sich die Domänenwände in kongruentem $LiTaO_3$ als deutlich breiter im Vergleich zu stöchiometrischem $LiTaO_3$. Zusätzlich trat noch eine Tiefenabhängigkeit der Wandbreite auf, was auf den

Abdünnungsprozess (Trockenätzen) zurückgeführt wurde [107]. Dabei war die Wand nahe der Oberfläche gegenüber den tieferen Bereichen verbreitert (siehe Tabelle 2.2). Analog zu den HRTEM-Daten zur Wandbreite besteht also auch hier die Schwierigkeit der Übertragung auf dickere Kristalle. Außerdem besteht zwischen den SNDM- und HRTEM-Daten zur Wandbreite in $LiTaO_3$ ein Konsistenzproblem.

Schließlich besteht noch die Möglichkeit, durch Oberflächendekoration die zugrundeliegende Domänenstruktur sichtbar zu machen. Die diesbezüglichen Möglichkeiten führt Abschnitt 2.3 auf.

Material	Methode	Ergebnis	Quelle
CLN	PFM,	$< 17\,\text{nm}$	[108]
NSLN	Spitzenradius	$< 17\,\text{nm}$	
Mg:$LiNbO_3$	$= 15\,\text{nm}$	$< 18\,\text{nm}$	
$LiTaO_3$		$< 18\,\text{nm}$	
$BaTiO_3$		$< 19\,\text{nm}$	
(Einkristalle,			
$d = 1 - 1000\,\mu\text{m}$)			
CLT,	SNDM	$1{,}1 - 4{,}7\,\text{nm}$	[107]
$d = 50\,\text{nm}$		(in $45 - 5\,\text{nm}$ Tiefe)	
CLT,		$10{,}7\,\text{nm}$	
$d = 500\,\text{nm}$		(Mittelwert)	
NSLT,		$2{,}5 - 5{,}3\,\text{nm}$	
$d = 500\,\text{nm}$		(in $100 - 5\,\text{nm}$ Tiefe)	
(Einkristalle)			
$PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$	HRTEM	$\approx 0{,}6\,\text{nm}$	[102]
(Dünnfilm,		(ungeladene Wand)	
$d = 10\,\text{nm}$)		$\approx 4{,}0\,\text{nm}$	
		(head-to-head)	
CLT	HRTEM	$< 0{,}3\,\text{nm}$	[103]

Tabelle 2.2: Literaturwerte zur Breite von 180°-Domänenwänden (d: Probendicke).

Übersicht: Breite von 180°-Domänenwänden

Wegen der großen Bedeutung der 180°-Domänenwände für die Ferroelektrische Lithografie auf $LiNbO_3$ stellt Tabelle 2.2 die experimentellen Daten zu zu deren Breite nochmals zusammen. Dabei soll unter „Wandbreite“ die tatsächliche Ausdehnung des Bereichs verstanden werden, in welchen sich die ferroelektrische Spontanpolarisation von Domäne zu Domäne ändert. Nicht gemeint sind Ausdehnungen der assoziierten Gitterspannungen und -dehnungen bzw. der Doppelbrechung. Zusätzlich wurden die Ergebnisse der noch vorzustellenden PFM-Methode (siehe Unterabschnitt 2.4.1) in die Übersicht mit eingeschlossen. Der Vollständigkeit halber sind auch Angaben für weitere Materialien ($BaTiO_3$, PZT) mit enthalten.

2.3 Domänenspezifische Abscheidung und Ferroelektrische Lithografie

Kernpunkt dieser Dissertation ist die Herstellung von Nanostrukturen auf der Oberfläche von Ferroelektrika entsprechend dem durch die Domänen vorgegebenem Muster. Zum einen kommen hierfür elektrostatische Kraftwirkungen auf geladene, polare und polarisierbare Partikel in der Umgebung des Ferroelektrikums in Betracht, die diese an bestimmte Bereiche der Oberfläche ziehen und dort ablagern. Zum anderen gibt es domänenspezifische Variationen in der Effizienz der Trennung von photoinduzierten Elektron-Loch-Paaren. Dies führt zu einem unterschiedlichen chemischen Verhalten der Domänen oder Domänengrenzen infolge der variierenden Elektronen- und Löcheransammlungen an der Oberfläche. Ionen aus einem flüssigen Umgebungsmedium (insbesondere Metallionen) können dann je nach Ladung auf einer bestimmten Domänensorte oder an den Domänengrenzen effektiv neutralisiert werden, woraufhin sich dort das Material ansammelt. Allerdings muss dabei durch Beleuchtung oberhalb der Bandlücke die Voraussetzung zur Erzeugung von Ladungsträgerpaaren gegeben sein. Schließlich können veränderte Transporteigenschaften der Domänenwände gegenüber dem sonstigen Probenvolumen (elektronische oder ionische Leitfähigkeit) sowohl die Elektrostatik als auch die Oberflächenchemie zusätzlich verändern. In allen diesen Fällen wird das Ergebnis der Abscheidung mit dem Begriff *Dekoration* bezeichnet, und zwar als *Domänendekoration*, wenn eine Domänensorte flächig beschichtet wird und andererseits als *Domänenwanddekoration*, wenn sich die Ablagerung auf die Domänengrenzen konzentriert.

2.3.1 Elektrostatik

Unterschiedliche Oberflächenladungsdichten der Domänenflächen haben ein langreichweitiges, inhomogenes elektrostatisches Streufeld zur Folge[18], wobei an den Domänengrenzen hohe Feldgradienten auftreten. Damit sich jedoch ein solches Feld ausbilden kann, müssen Netto-Ladungsdichten ungleich Null auf den Domänenflächen vorhanden sein. Das ist nur möglich, wenn keine vollständige Abschirmung *(screening)* vorliegt. Solche Bedingungen lassen sich absichtlich provozieren, z. B. durch einen Temperatursprung. Dabei wird ausgenutzt, dass die Relaxation der Abschirmung der Veränderung der Spontanpolarisation durch den pyroelektrischen Effekt zeitlich nachläuft. Bei vollständiger Abschirmung verbleibt keinerlei Netto-Ladungsdichte auf den Domänenflächen, sondern lediglich ein unterschiedlich orientiertes Dipolmoment (bei dominierender externer Abschirmung, siehe Unterabschnitt 2.1.2). Dementsprechend ist das elektrische Feld in diesem Fall außer an den Domänengrenzen relativ gering [24].

Bei der Diskussion der Auswirkung dieses Feldes auf den typischen Fall von relativ frei beweglichen Partikeln (z. B. als Suspension bzw. kolloidale Lösung in einem Lösungsmittel) ist zwischen geladenen und ungeladenen Partikeln zu unterscheiden. Die Bewegung *geladener Partikel* mit der Ladung q_p bzw. der Oberflächenladungsdichte σ_p und dem Radius r erfolgt entlang der Feldlinien aufgrund der Kraft

$$\vec{F}_{ep} = q_p \cdot \vec{E} = 4\pi r^2 \sigma_p \cdot \vec{E}$$

und wird als *Elektrophorese* bezeichnet. Die als *Dielektrophorese* bezeichnete Bewegung ungeladener *dielektrischer Partikel* erfolgt aufgrund einer Kraft

$$\vec{F}_{dep} = 2\pi r^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \vec{\nabla}(\vec{E}^2)$$

welche von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ε_m, der Dielektrizitätskonstante der Partikel ε_p und dem Gradienten der quadrierten elektrostatischen Feldstärke abhängt. Ersichtlicherweise verschwindet die dielektrophoretische Kraft für $\varepsilon_m = \varepsilon_p$ und kann anderenfalls sowohl in Richtung des Gradienten ($\varepsilon_p > \varepsilon_m$, positive Dielektrophorese) als auch in die entgegengesetzte Richtung ($\varepsilon_p < \varepsilon_m$, negative Dielektrophorese) wirken. Im allgemeinen Fall geladener und polarisierbarer Partikel addieren sich beide Effekte[19]. Ferner ist

[18] Dies ist das infolge der Domänenbildung in seiner Feldenergie reduzierte Depolarisationsfeld, siehe Unterabschnitt 2.1.2.

[19] *Permanent polare Partikel* (mit einem Dipolmoment $\vec{p}_p$) unterliegen einer Kraft $\vec{F}_{pol} = \vec{\nabla}(\vec{p}_p \cdot \vec{E})$. Dabei richtet sich das Dipolmoment in Feldrichtung aus, sofern die freie Rotation der Partikel zugelassen ist. Damit werden sie in Richtung des Feldgradienten, also schließlich ebenfalls zu den Domänengrenzen, gezogen.

zu berücksichtigen, dass freie Ionen im Lösungsmittel zusätzlich abschirmen und dadurch die Feldverteilung ändern, was im Rahmen der *Debye-Hückel*-Theorie unter Einführung einer von der Ionenkonzentration abhängigen Abschirmlänge berücksichtigt werden kann. Im elektrophoretischen Fall ergibt sich erwartungsgemäß eine Dekoration der entgegengesetzt geladenen Domänenfläche, im Fall positiver Dielektrophorese erfolgt Domänenwanddekoration (siehe Abb. 2.11) [109]. Negative Dielektrophorese zieht Partikel in Gebiete mit möglichst geringem Feldgradienten, also weit entfernt von den Domänengrenzen.

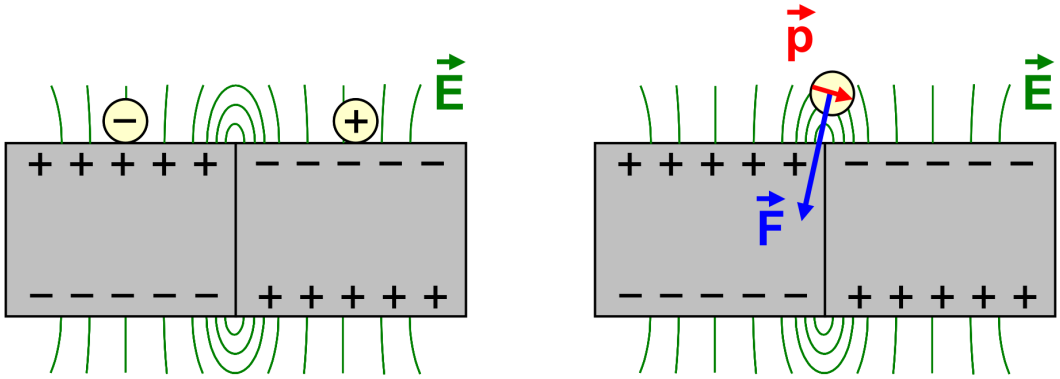

Abbildung 2.11: Elektrostatische Deposition geladener Partikel auf den entgegengesetzt geladenen Domänenflächen (Elektrophorese, links) sowie Deposition polarer und polarisierbarer Partikel an den Domänengrenzen aufgrund des Feldgradienten (positive Dielektrophorese, rechts). Die Ladungen der Domänenflächen können dasselbe Vorzeichen wie die intrinsische Oberflächenladung tragen (unvollständige Abschirmung), allerdings auch das entgegengesetzte (Über-Abschirmung infolge des pyroelektrischen Effekts).

Praktisch wurde bereits vor über 50 Jahren der Effekt, dass sich Partikel aus kolloidalen Lösungen domänenselektiv auf der Oberfläche eines Ferroelektrikums anlagern können, als Methode zur Domänenvisualisierung ausgenutzt. Diese frühen Versuche auf $BaTiO_3$ und anderen ferroelektrischen Einkristallen zeigten eine Bedeckung der negativ geladenen Domänenflächen mit Schwefelpartikeln, wohingegen Bleioxidpartikel (Pb_3O_4) sich bevorzugt an positiv geladenen Domänen abschieden. Als Lösungsmittel für die Suspension diente in beiden Fällen Hexan (C_6H_{14}). Diese Wahl wurde mit der geringen Viskosität und der ebenfalls niedrigen Dielektrizitätskonstante begründet, um eine größtmögliche Beweglichkeit der Partikel in möglichst hohen elektrostatischen Feldern zu gewährleisten. Die Reaktion der Partikel auf das elektrostatische Feld wurde damit begründet, dass sie eine elektrische Ladung annehmen, wenn sie in Kontakt mit dem Lösungsmittel gebracht werden [110], hier also Elektro-

phorese vorliegt. Mit Tonerpartikeln konnte je nach Wahl der Tonersorte und des Lösungsmittels neben der spezifischen Bedeckung positiver oder negativer Domänenflächen auch eine Domänenwanddekoration erzielt werden, was auf die Dielektrophorese verweist [92]. Auf Fluorkohlenstoff-Filmen mit teflonähnlicher Zusammensetzung wurde die elektrophoretische Deposition von positiv geladenen SiO_2-Kugeln mit Durchmessern von 50 nm und 290 nm aus einem Fluorkohlenwasserstoff-Lösungsmittel erfolgreich durchgeführt, nachdem vorher metastabile negative Ladungsmuster in die als Elektret wirkende Schicht mit dem Rasterkraftmikroskop eingeschrieben wurden [111].

Auf domänenstrukturiertem Lithiumniobat gelang der experimentelle Nachweis positiver wie auch negativer Dielektrophorese mit $5 - 10\,\mu m$ großen Mehlpartikeln in Öl bzw. $1\,\mu m$ großen Latexpartikeln in Pentansäure unter Ausnutzung des pyroelektrischen Effektes (Erhitzen des Substrats von Raumtemperatur auf ca. 100 °C) zur Erzeugung einer ausreichenden Netto-Ladungsdichte auf den Domänenflächen [112]. Die Elektrophorese negativ geladener Polystyrolkugeln[20] (Durchmesser 130 nm) in Dodekan konnte ebenfalls nachgewiesen werden, wobei wiederum durch den pyroelektrischen Effekt Netto-Ladungsdichten auf den Domänenflächen erzeugt wurden. Durch die Erwärmung stellt sich ein über-abgeschirmter Zustand ein, da bei zunächst unveränderter Kompensationsladungsträgerdichte die intrinsische Oberflächenladung mit der Spontanpolarisation abnimmt[21]. In Übereinstimmung mit diesen Erwartungen trat hier eine flächige Bedeckung der c^--Domänen auf [113]. Auch mit Wasser als Lösungsmittel konnte nach Erwärmung eine Bedeckung der c^--Fläche mit negativ geladenen Polystyrol-Nanokugeln beobachtet werden. Allerdings wurde in diesem Experiment zusätzlich UV-Licht mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke eingestrahlt, was zusätzlich zur Elektrostatik auch oberflächenchemische Effekte auslöste [114].

Adsorption und Desorption von Molekülen aus der Gasphase und aus Lösungen

Neben Mikropartikeln bzw. Kolloiden wurden auch bereits Experimente zur elektrostatisch gesteuerten Abscheidung von organischen Molekülen durchgeführt. So zeigten Tabak-Mosaik-Viren (biologische Makromoleküle) aus wässriger Suspension eine Präferenz, sich auf den c^+-Domänen eines PZT-Dünnfilmes abzulagern. Da die Viren gemäß einer Zeta-Potentialmessung ebenfalls positiv

[20] Die negative Ladung wurde durch eine Oberflächenfunktionalisierung mit Natriumbis(2-ethylhexyl) sulfosuccinat (Aerosol OT) erzeugt und durch Messung des Zeta-Potentials der kolloidalen Lösung nachgewiesen.

[21] Der pyroelektrische Koeffizient von CLN liegt bei $-4 \cdot 10^{-5}\,C/(m^2 \cdot K)$ [33].

geladen waren, wurde das Ergebnis durch eine effektive Ladungsumkehr der Domänenflächen durch angelagerte Ionen in der *Stern*-Schicht (siehe Unterabschnitt 2.3.2) begründet. Die Suspension wurde jedoch mittels einer IR-Lampe getrocknet, so dass pyroelektrische Beiträge durch eine Temperaturerhöhung nicht auszuschließen sind [115].

Im Fall von $LiNbO_3$ wurden Hinweise auf domänenspezifische Deposition von *Evans-Blue*-Farbstoffmolekülen aus einer Methanollösung (Konzentration 1 mmol/l) auf periodisch gepoltem CLN (Dicke 0,5 mm) gefunden. Bei *Evans Blue* (Summenformel $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$) handelt es sich um ein polyionisches Molekül mit vier Anionen (SO^{3-}). Die Substrate wurden dabei in die Lösung getaucht, für 15 Minuten auf 50 °C erwärmt und für weitere 15 Minuten unter Umgebungsbedingungen zur Abkühlung verwahrt. Anschließende AFM-Untersuchungen zeigten eine Höhendifferenz von ca. 5 nm zwischen den Domänen, wobei die Abscheidung bevorzugt auf den c^+-Flächen erfolgte. Allerdings war der Effekt nicht sehr stark ausgeprägt. XPS-Untersuchungen auf eindomänigen CLN-Proben ergaben ebenfalls eine höhere Neigung der Moleküle, sich auf c^+-Flächen abzusetzen [23].

Dies widersprach den Erwartungen aus dem pyroelektrischen Effekt, wonach sich bei Erwärmung infolge der abnehmenden Spontanpolarisation eine negative Überschussladung auf den c^+-Domänen ansammelt. Infolgedessen sollten die negativ geladenen Farbstoffmoleküle eigentlich von diesen Domänen abgestoßen werden. Daher wurde eine Verdrängung anderer Abschirmladungen durch die Farbstoffmoleküle postuliert, ohne dass der pyroelektrische Effekt des $LiNbO_3$-Substrats eine wesentliche Rolle spielen würde. Die Bedeutung der elektrostatischen Wechselwirkung für diesen Spezialfall wurde durch Vergleichstests mit in Wasser gelöstem *Evans Blue* nachgewiesen, in welchen es zu keiner spezifischen Abscheidung kam. Dies ist infolge der Abschwächung elektrostatischer Kräfte durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers ($\varepsilon = 80$) und die Abschirmung durch freie Ionen (z. B. durch Eigendissoziation der Wassermoleküle) verständlich [23].

Ebenfalls auf periodisch gepoltem CLN wurde die Adsorption von Stearinsäuremolekülen ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) aus der Gasphase bei Umgebungsdruck untersucht. Dazu wurde Stearinsäure in einem Tiegel auf 180 °C erwärmt und die Probe darüber für $0{,}5 - 3$ min positioniert. Anschließende Untersuchungen mit optischer und Rasterkraftmikroskopie zeigten bei kurzer Aufdampfdauer eine bevorzugte Deposition der Stearinsäure auf c^+-Domänen in Form unregelmäßig geformter und in der Richtung der Domänenstreifen länglicher Flecken mit Ausdehnungen von einigen 10 µm. Diese erwiesen sich als aus kleineren Inseln mit Höhen von $4 - 20$ nm zusammengesetzt. Die Bevorzugung der c^+-

Domänen wurde wiederum damit begründet, dass bei höheren Temperaturen ein teilweiser Austausch der vorher vorhandenen Kompensationsladungen mit den neu hinzukommenden Molekülen stattfindet. Allerdings bleibt fraglich, warum die ungeladenen, jedoch durch die Carboxylgruppe polaren Moleküle nicht in Richtung des Feldgradienten zu den Domänengrenzen gezogen wurden.

Bei längeren Aufdampfdauern wurde die gesamte Oberfläche mit mehreren Schichten von Stearinsäuremolekülen bedeckt. Durch nachfolgende UV-Beleuchtung bei 254 nm für ca. 1 h wurde eine an den Domänengrenzen lokalisierte Zersetzung der Stearinsäure induziert, wodurch sich etwa 16 nm tiefe Gräben bildeten [23]. Dafür sind oberflächenchemische Effekte verantwortlich (siehe Unterabschnitt 2.3.2). Auch beim Aufdampfen von 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl-Flüssigkristallen unter Umgebungsbedingungen auf verschieden orientierte eindomänige $LiNbO_3$-Proben zeigten sich bei nachfolgenden XPS- und Kontaktwinkelmessungen polarisationsabhängige Unterschiede in der Deposition [116].

Weitere Messungen des domänenspezifischen Bindungsverhaltens wurden mit Temperaturprogrammierter Desorption (TPD) im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Dabei wird eine Probe, auf welcher sich bereits das Adsorbat befindet, kontrolliert erwärmt und die Menge des dann desorbierenden Materials mittels Massenspektrometrie bestimmt. Mit dieser Methode wurde z. B. auf einem $BaTiO_3$-Dünnfilm-Substrat nachgewiesen, dass auf c^--Domänen eine größere Menge Methanol (CH_3OH) adsorbiert als auf c^+-Domänen. In den Bindungsenergien, die aus den Positionen der Desorptionspeaks auf der Temperaturachse rekonstruiert werden können, zeigte sich in diesem Fall jedoch kein Unterschied zwischen den Domänen [117].

Auf CLN-Einkristallen ergaben sich jedoch andere Resultate. Hier zeigte sich für Methanol eine Verschiebung des Desorptionsspektrums um 20 K zwischen c^+- und c^--Oberflächen. Dabei war die Bindung an die c^+-Flächen stärker, die Desorptionstemperaturen also höher. Im Fall von Wasser als Adsorbat ergaben sich vergleichbare Resultate, jedoch lag die Verschiebung hier bei nur 15 K. Modellierungen der Spektren ergaben einen Unterschied der Desorptionsenergie (bei verschwindender Bedeckung bzw. Adsorbat-Adsorbat-Interaktion) von einigen kJ/mol. Variationen in den Spektren bei verschiedenen Heizraten wurden auf den pyroelektrischen Effekt zurückgeführt [118]. Auch andere polare Moleküle wie Essigsäure (CH_3COOH) und Isopropanol (CH_3OHCH_3) erwiesen sich (hier auf NSLN-Einkristallen) als stärker an die c^+-Domänen gebunden. Die Deutung, dass die Wechselwirkung des molekularen Dipols

mit der ferroelektrischen Polarisation inklusive der Abschirmladungen[22] für den domänenspezifischen Bindungsenergieunterschied verantwortlich ist, wurde durch Vergleichsversuche mit Dodekan ($C_{12}H_{26}$) gestützt. Dieses unpolare Molekül zeigte keine Bindungsenergiedifferenz. Im Hinblick auf mögliche Sensoranwendungen wurde die Bindungsenergiedifferenz polarer Moleküle mit der Aktivierungsenergie zum ferroelektrischen Schalten verglichen. Das chemisch induzierte Schalten von bis zu 20 nm dicken $LiNbO_3$-Dünnfilmen wurde dabei postuliert [120, 121].

2.3.2 Oberflächenchemie und Ferroelektrische Lithografie

Neben der Elektrostatik besteht eine weitere Möglichkeit zur gezielten Abscheidung von Material in der domänenspezifischen Oberflächenchemie der Ferroelektrika. Insbesondere für dieses Verfahren hat sich im Unterschied zur elektrostatischen Assemblierung der Begriff „Ferroelektrische Lithografie“ in der Literatur eingebürgert [109], wobei dessen Prägung auf das Jahr 2002 zurückgeht [12]. Kennzeichnend ist, dass die abzuscheidenden Stoffe sich erst im Kontakt mit dem Ferroelektrikum als Produkte einer chemischen Reaktion bilden, also vorher in anderen Verbindungen oder als gelöste Ionen vorliegen. Bereits in den ersten Veröffentlichungen zu diesem Thema wurde auf die vielfältigen Möglichkeiten hingewiesen, die sich durch nachfolgende Reaktionen für den Aufbau mehrkomponentiger Nanostrukturen ergeben [13, 122] (siehe Abb. 2.12). Dabei ist ein Einfluss des Ferroelektrikums auf die Folgereaktionen nicht zwingend notwendig. Es genügt, wenn die Folgereaktionen sensitiv auf die im vorangegangenen Schritt abgeschiedenen Strukturen sind.

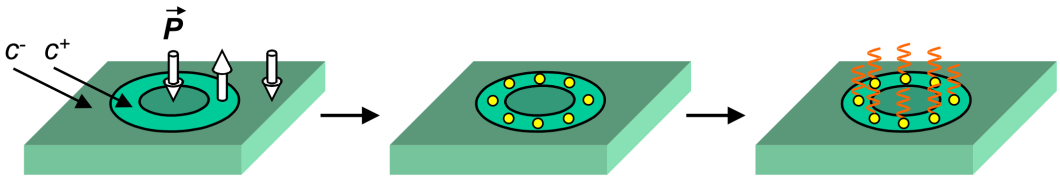

Abbildung 2.12: Prinzip der Ferroelektrischen Lithografie: In ein ferroelektrisches Substrat wird ein vordefiniertes Domänenmuster eingeschrieben (links), durch eine domänenspezifische Reaktion wird darauf die erste Komponente der aufzubauenden Struktur räumlich definiert abgeschieden, z. B. metallische Nanopartikel (Mitte), schließlich werden daran weitere Strukturkomponenten angebunden, z. B. thiolfunktionalisierte Moleküle (rechts).

[22] In anderen Studien wurden Hinweise darauf gefunden, dass auch unter UHV-Bedingungen die externen Kompensationsladungen nicht oder nur höchstens teilweise selbständig von der $LiNbO_3$-Oberfläche desorbieren [119].

Es hat sich zur Erklärung dieser Effekte als vorteilhaft erwiesen, Ferroelektrika nicht als Isolatoren, sondern als Halbleiter mit großer Bandlücke zu betrachten und die Diskussion mit den in der Halbleiterphysik üblichen Begriffen zu führen. Ausgangspunkt ist dabei stets die Anregung von Elektron-Loch-Paaren durch Beleuchtung mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke, welche bei typischen Ferroelektrika ($LiNbO_3$, $BaTiO_3$, PZT) bereits im UV-Bereich liegt. Die durch den inneren lichtelektrischen Effekt innerhalb der Absorptionslänge der Photonen angeregten Elektron-Loch-Paare werden infolge elektrische Felder in Richtung der Oberflächennormale (für *z-cut*-$LiNbO_3$ also der z-Achse) getrennt. Diese Felder ergeben sich aus der Superposition der domänenspezifischen intrinsischen Oberflächenladung $\sigma = \vec{P_S} \cdot \vec{n}$ mit den externen und internen Abschirmladungen (siehe Abschnitt 2.1.2). Insbesondere bei dominierender interner Abschirmung wird dieser Effekt im Halbleiterbild häufig als eine mit der Annäherung an die Oberfläche zunehmende Verbiegung der elektronischen Bandstruktur interpretiert, welche durch die Raumladungszonen der internen Abschirmung hervorgerufen wird. So sind die Bänder nahe der Oberfläche innerhalb einer c^+-Domäne nach unten und innerhalb einer c^--Domäne nach oben gebogen [122] (siehe Abb. 2.13). Dadurch kommt es an der Oberfläche der c^+-Domänen zu einer Ansammlung von Elektronen, an den c^--Domänen jedoch zu einer Ansammlung von Löchern (Defektelektronen). Damit können auf ersteren bevorzugt Reduktionen, auf letzteren bevorzugt Oxidationen erfolgen.

Ein typischer und weit verbreiteter Anwendungsfall ist die Abscheidung von Edelmetallen aus ionischer Lösung auf den c^+-Domänenflächen perowskitischer Ferroelektrika wie $BaTiO_3$ oder PZT. Erste Experimente dieser Art reichen bereits einige Jahrzehnte zurück [124] und begannen ab dem Jahr 2001 im Hinblick auf mögliche nanoskalige Anwendungen wieder höheres Interesse auf sich zu ziehen. Bei diesen Experimenten wird die Probe in die Lösung eingetaucht und durch die Lösung hindurch mit einer geeigneten Lichtquelle (z. B. einer Quecksilberdampflampe) beleuchtet, wobei die konzentrationsabhängige spektrale Transmission der Flüssigkeit berücksichtigt werden muss. Auf diese Weise konnte elementares Silbers aus einer Lösung von Silbernitrat ($AgNO_3$) in Wasser auf den c^+-Domänen von $BaTiO_3$-Ein- und Polykristallen über die Reaktion

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$$

abgeschieden werden. Zusätzlich gelang es, auf den c^--Domänen Blei(IV)-oxid aus ebenfalls in Wasser gelöstem Blei(II)-acetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) gemäß der Reaktion

$$Pb^{2+} + 2H_2O + 2h^+ \rightarrow PbO_2 + 4H^+$$

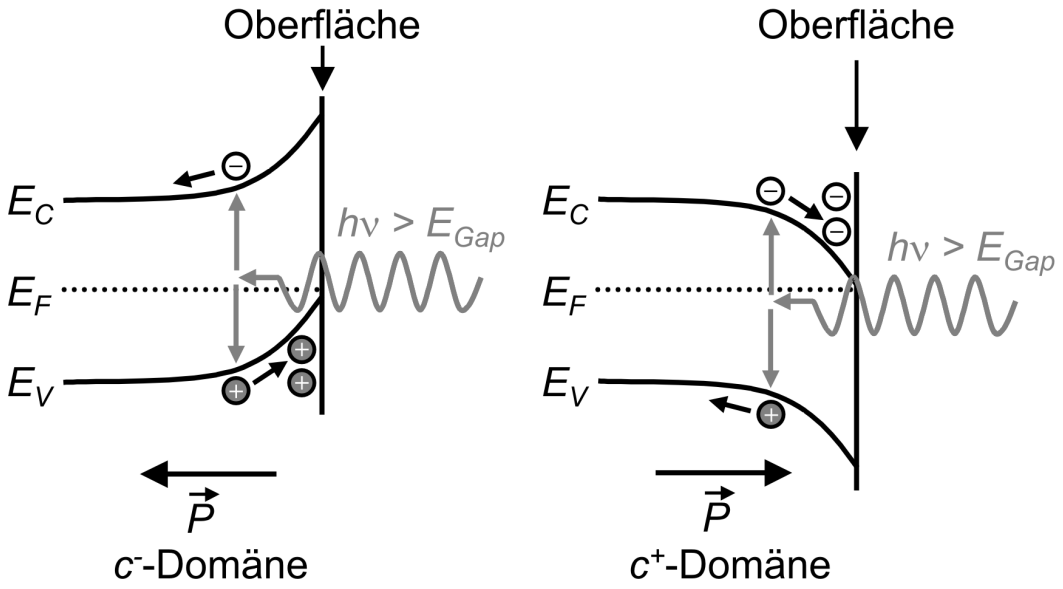

Abbildung 2.13: Domänenspezifische Verbiegung der elektronischen Bandstruktur (E_C: Leitungsbandkante, E_F: Fermienergie, E_V: Valenzbandkante) nahe der Oberfläche eines Ferroelektrikums sowie Auswirkungen auf photoinduzierte Ladungsträger (E_{Gap}: Bandlücke). Durch die Akkumulation von Löchern bzw. Elektronen können auf der c^--Fläche Oxidations- und auf der c^+-Fläche Reduktionsreaktionen stattfinden (nach [123]). Dieses Modell erklärt erfolgreich die auf $BaTiO_3$ und PZT beobachteten Effekte.

zu bilden. Die Adsorbate waren nur schwach an die Oberfläche gebunden und ließen sich durch Abwischen mit einem Papiertuch und anschließende Ultraschallreinigung entfernen [125, 126]. Deshalb sind auch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an solchen Strukturen nur im Nichtkontakt- oder intermittierendem Modus (siehe Abschnitt 2.4) sinnvoll. Ähnliche Resultate wie mit $AgNO_3$ ergaben sich auch für die Abscheidung von Gold aus Tetrachloridogoldsäure ($HAuCl_4$), Palladium aus Palladium(II)-chlorid ($PdCl_2$), Rhodium aus Rhodium(III)-chlorid ($RhCl_3$) und Platin aus Hexachloridoplatinsäure (H_2PtCl_6). Auf PZT-Dünnfilmen wurde analog zu $BaTiO_3$ eine Bedeckung der c^+-Domänen festgestellt. Erwartungsgemäß zeigten dabei die Silberstrukturen Oxidationserscheinungen, nachdem sie einige Zeit der Luft ausgesetzt waren. Im Kontext dieser Arbeiten aus dem Jahr 2002 gelang bereits der Aufbau mehrkomponentiger Strukturen, nachdem Dodekanthiol selektiv an die vorher abgeschiedenen Silberpartikel angebunden wurde[23]. Der Nachweis dieser selektiven Anbindung wurde mittels Röntgen-Photoemission (XPS) geführt [12, 13, 122]. Zusätzlich konnte die Deposition metallischer Nickel- und Eisenpartikel (aus

[23]Die Thiolgruppe ist bekannt für ihre hohe Neigung, Verbindungen mit Edelmetallen einzugehen. Dieser Effekt wird als sog. *Thiolfunktionalisierung* häufig in Anwendungen metallischer Nanopartikel eingesetzt.

$NiCl_2$- und $FeCl_2$-Lösungen) auf den c^+-Domänen durch Reduktion sowie die Deposition von CoO(OH)-Partikeln (aus $CoCl_2$-Lösung) auf den c^--Domänen durch Oxidation gezeigt werden. Die kobalthaltigen Nanopartikel erwiesen sich bei der Untersuchung mit magnetischer Kraftmikroskopie (MFM) als ferromagnetisch [127]. Außerdem gelang die aufeinanderfolgende wie auch simultane Deposition verschiedener Metalle auf derselben Domänenstruktur [123].

Weitere Studien zur photochemischen Abscheidung von Silber wurden auf Varianten des ursprünglich benutzten Bariumtitanats durchgeführt, so z. B. die nach wie vor domänenselektive Deposition auf $BaTiO_3$-Kristalliten im Größenbereich einiger µm [128] und auf $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$-Feststofflösungen [129]. Außerdem wurden auf $BaTiO_3$-Oberflächen Schichten aus TiO_2 im Dickenbereich von $15 - 100\,\mathrm{nm}$ aufgebracht und die Veränderung des Depositionsergebnisses dokumentiert [130–132], wobei die Bandverbiegung an der Grenzfläche $BaTiO_3/TiO_2$ und der Elektronentransport durch den TiO_2-Film entscheidend waren. Bemerkenswerterweise konnte auch auf dem ferroelektrischen Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF, $(C_2H_2F_2)_n$) eine zu den anorganischen Ferroelektrika analoge domänenspezifische Abscheidung in Form diskreter Nanopartikel unter breitbandiger UV-Beleuchtung demonstriert werden [133].

Silbernitrat ($AgNO_3$) auf Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

Die typische Abscheidung in Form von Nanopartikeln anstelle geschlossener Filme auf den c^+-Domänen, welche den Eindruck einer geringen Benetzbarkeit erweckt, wurde insbesondere am System $AgNO_3$ auf $PbZr_{0,3}Ti_{0,7}O_3$-Dünnfilmen studiert. Offensichtlich ist die elektrische Abstoßung der Ag^+-Ionen durch die gebundene Oberflächenladung des Ferroelektrikums für diesen Vorgang nicht dominant. Zudem sind die elektrostatischen Kräfte durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers ($\varepsilon \approx 80$) gegenüber unpolaren Lösungsmitteln stark abgeschwächt, wozu noch die Abschirmung durch freie Ionen hinzukommt. Hingegen ist entscheidend, dass neben der für das Entstehen der Raumladungszonen verantwortlichen internen Abschirmung auch die zusätzliche externe Abschirmung durch eben solche Ionen in der wässrigen Lösung gegeben ist. Diese ist durch die *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)*-Theorie beschreibbar und erscheint in Form einer *Stern*-Doppelschicht. Dieses Modell kombiniert die *Helmholtz*-Schicht mit der *Gouy-Chapman*-Schicht. In der inneren *Helmholtz*-Schicht sind die Gegenionen zur intrinsischen ferroelektrischen Ladungsdichte starr an die Oberfläche gebunden, wohingegen in der diffusen, äußeren *Gouy-Chapman*-Schicht thermisch bewegliche Gegenionen zur *Helmholtz*-Schicht enthalten sind [134].

Allerdings ist auf PZT der Effekt der internen Abschirmung insbesondere aufgrund der hohen Anzahl von Sauerstofffehlstellen dominant [135, 136]. Die *Stern*-Schicht ist auf den verschiedenen Domänen unterschiedlich zusammengesetzt: So finden sich in der inneren, stark gebundenen *Helmholtz*-Schicht neben Wasserdipolen auf c^--Flächen Ag^+-Ionen, auf den c^+-Flächen hingegen NO_3^--Ionen. Die diffuse *Gouy-Chapman*-Schicht enthält bevorzugt Ionen, deren Polarität denen der inneren Schicht entgegengesetzt ist. Jedes Silberion ist dabei von 4 polaren Wassermolekülen umgeben (siehe Abb. 2.14) [127].

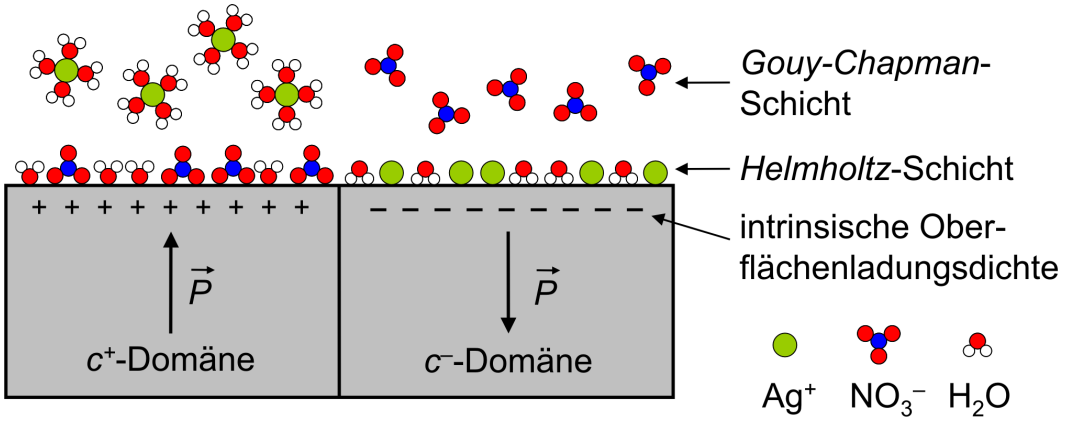

Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der *Stern*-Schicht für ein Ferroelektrikum in wässriger $AgNO_3$-Lösung. Die *Stern*-Schicht setzt sich aus der stark gebundenen *Helmholtz*-Schicht und der diffusen *Gouy-Chapman*-Schicht zusammen. Links: In der *Helmholtz*-Schicht der c^+-Domänen befinden sich NO_3^--Ionen, die einen direkten Kontakt der Ag^+-Ionen mit diesen Oberflächen verhindern. Rechts: c^--Domänen besitzen eine *Helmholtz*-Schicht unter Beteiligung der Ag^+-Ionen. Die zur Reduktion dieser Ionen nötigen Elektronen können allerdings aufgrund der Bandverbiegung im Ferroelektrikum die Oberfläche nur schwer erreichen (nach [137]).

Wie erwähnt, hat die Beleuchtung mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke[24] aufgrund der Bandverbiegung eine Ansammlung von Elektronen auf den c^+-Domänen zur Folge. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei stark intern abgeschirmten Ferroelektrika der Kontakt mit der ionischen Lösung die Bandverbiegung nicht wesentlich verändert [137]. Ein Elektronentransfer von der c^+-Oberfläche auf die Silberionen wird allerdings zunächst unterdrückt, da die negativ geladene *Helmholtz*-Schicht als Barriere wirkt. Allerdings wird sie durch zunehmende Akkumulation der Elektronen gestört, da sich die effektive Oberflächenladung des Ferroelektrikums ändert. Insbesondere an Oberflächendefekten (Kratzer, Stufen, Korngrenzen...), an welchen sich durch lokale Feldanomalien besonders viele Elektronen sammeln können, kommt es

[24] Bemerkenswerterweise scheint eine Photonenenergie $> 4{,}5\,\mathrm{eV}$ nötig zu sein, um die Silberabscheidung auf PZT einzuleiten, obwohl die Bandlücke nur bei $3{,}4\,\mathrm{eV}$ liegt. [138].

zum Durchbruch oder zu besonders effektivem Tunneln durch die ausgedünnte Schicht. Damit können nun Elektronen auf die Ag^+-Ionen übertragen werden und ein Nanopartikel nukleiert an dieser Stelle. Der typische Abstand dieser Nukleationspunkte liegt bei einigen zehn Nanometern.

Das weitere Wachstum solcher Partikel ist gegenüber neuerlicher Nukleation auf der PZT-Oberfläche dadurch begünstigt, als dass es infolge des Zustroms weiterer Elektronen zu einer negativen Aufladung des Partikels kommt, welcher einen *Schottky*-Kontakt mit der PZT-Oberfläche bildet. Infolgedessen entsteht eine positive *Helmholtz*-Schicht über dem Partikel, die die Versorgung mit weiteren Silberionen gewährleistet. Die Reaktion der Ionen mit der direkten PZT-Oberfläche in der Nachbarschaft bleibt aber weiterhin durch die dort negative *Helmholtz*-Schicht gehemmt. Die Abschattung der ferroelektrischen Oberfläche unterhalb eines solchen Partikels ist bereits bei Durchmessern um 5 nm deutlich ausgeprägt und hemmt den Zustrom weiterer Elektronen von dort. Jedoch nimmt der Partikel weitere Elektronen an seinen Rändern aus den weiterhin beleuchteten Bereichen auf (siehe Abb. 2.15). Infolge der metallischen Leitfähigkeit werden diese dann über die Partikeloberfläche verteilt, so dass es weiterhin auf der gesamten Oberfläche zu Reduktionen und damit weiteren Silberanlagerungen kommt. Damit wächst der Partikel auch in die Höhe, es bilden sich also keine platten Nanoscheiben. Dieser Prozess kann sich prinzipiell bis zur vollständigen Bedeckung und Abschattung fortsetzen.

Die experimentellen Ergebnisse stützen diese Theorie. So wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) tatsächlich nachgewiesen, dass zwischen den Partikeln kein Silber vorhanden ist. Zum anderen nimmt die Flächenanzahldichte der Partikel bei längerdauernder Beleuchtung nur unwesentlich zu, wohingegen im Zeitverlauf ein deutliches Wachstum der Partikel festzustellen ist. Die Untersuchung mittels AFM gestaltete sich schwierig, da eine Anhaftung von Partikeln an die Spitze im intermittierenden Modus (siehe Abschnitt 2.4) häufig auftrat. EDX-Messungen an $50 - 150$ nm großen Partikeln zeigten ein Höhe/Durchmesser-Verhältnis von 0,15 [139]. Allerdings wurde eine relativ breite Größenverteilung festgestellt, wohingegen theoretisch sämtliche Partikel annähernd gleich groß gewachsen sein sollten. Eine weitere offene Frage ist der Erhalt der Ladungsneutralität des Elektrolyts durch mögliche Oxidationsreaktionen der Gegenionen auf c^--Domänen [140]. Denkbar ist auch, dass die in die Tiefe des Materials gezogenen Löcher die Bandverbiegung derartig beeinflussen, dass nach einer gewissen Zeit der Elektronentransport zur Oberfläche der c^+-Domänen stoppt [141]. Dennoch ist ein weiteres photochemisches Wachstum der Partikel durch die autokatalytische Wirkung des schon vorhandenen metallischen Silbers möglich, ohne dass das Ferroelektrikum darauf noch direkt Einfluss zu nehmen braucht [142].

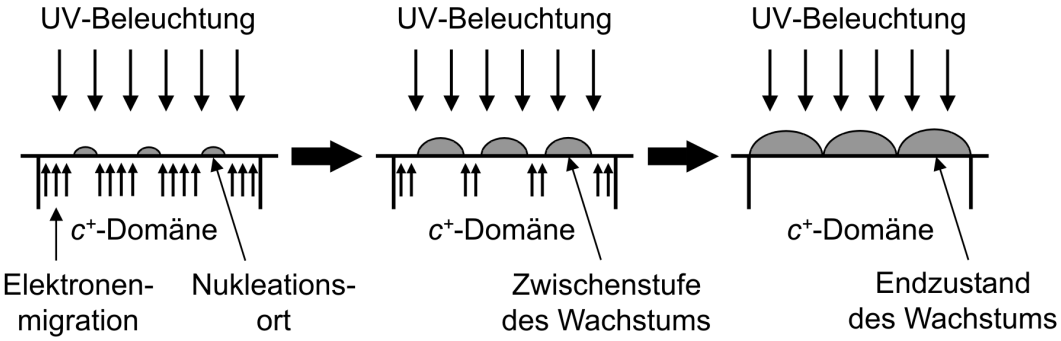

Abbildung 2.15: Zeitliche Veränderung der Elektronenmigration im Substrat durch den Abschattungseffekt der wachsenden Partikel (nach [143]).

Die Beleuchtung mit noch höherenergetischen Photonen ($> 5\,\mathrm{eV}$) führte auch auf den c^--Domänen zu einer Silberpartikelabscheidung. Dies wurde dadurch begründet, dass mit steigender Photonenenergie die Zahl der angeregten Ladungsträgerpaare aufgrund der ansteigenden Zustandsdichte stark zunimmt. Dadurch werden die Raumladungszonen, also die Bereiche der Bandverbiegung, nahe der Oberfläche stark zusammengedrängt. Diese kurze Abklinglänge hat zur Folge, dass innerhalb der c^--Domänen Elektronen aus dem Leitungsband die schmale Barriere des aufwärts gebogenen Bandes in einer nennenswerten Zahl durchtunneln können. Damit stehen sie für die Reduktion der Silberionen zur Verfügung. Begünstigt wird dieser Vorgang durch die Anwesenheit der positiven Silberionen in der *Helmholtz*-Schicht der c^--Domänen [138].

Weitere experimentelle Befunde am System $AgNO_3$ auf PZT sind eine auf einem (111)-orientierten PZT-Film gegenüber der (100)-Ausrichtung stark unterdrückte c^--Bedeckung[25], was mit veränderten Abklinglängen der Bandverbiegung begründet wurde, welche sehr stark die Tunnelraten beeinflussen. [136]. Zum anderen wurde in Lösungen von $AlCl_3$ und $ZnCl_2$ eine Photokorrosion der c^--Fläche von (111)-PZT beobachtet, wobei auch eine Abscheidung elementaren Metalls auf sämtlichen Domänen aufgrund des nicht passenden Reduktionspotentials der Kationen unterblieb. Hieraus wurde geschlussfolgert, dass die Metalldeposition auf der c^+-Fläche eine Opferreaktion für die Photokorrosion der c^--Fläche darstellt [137]. Auf polykristallinen Filmen wurde eine bevorzugte Abscheidung an Korngrenzen beobachtet, welche den Effekt der domänenselektiven Abscheidung deutlich überwog. Hierfür wurden starke

[25] Auf (111) orientiertem, tetragonalem $PbZr_{0,3}Ti_{0,7}O_3$ kann es naturgemäß keine senkrecht zur Oberfläche orientierte Polarisation geben. Mit „c^--Domänen“ sind in dieser Arbeit Bereiche gemeint, bei denen die Polarisation *anteilig* nach innen zeigt, d. h. es gibt dabei auch Polarisationskomponenten parallel zur Oberfläche.

Bandverbiegungen an den Korngrenzen und elektrostatische Streufelder verantwortlich gemacht [143]. Nach Erhitzen eines PZT-Films in Luft auf 530-690 °C wurden im Vergleich zum unbehandelten Substrat größere Partikel abgeschieden (etwa die doppelte Silbermenge), wofür eine höhere Defektkonzentration durch Abdampfen von PbO und das Entstehen zusätzlicher Fallenzustände durch Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche verantwortlich gemacht wurde [144]. Schließlich erwies sich die Effizienz der Photoreduktion auch als abhängig von der Stöchiometrie des PZT, welche sich auf die Spontanpolarisation und die Bandlücke auswirken [145].

Photochemie auf $LiNbO_3$

Etwa fünf Jahre nach den ersten neueren Veröffentlichungen zur flächigen photochemischen Edelmetallabscheidung auf c^+-Domänen perowskitischer Ferroelektrika (2001) wurden erste Ergebnisse dieses Verfahrens auf $LiNbO_3$ diskutiert. Wesentliches Ergebnis ist dabei eine fast vollständige Konzentration des deponierten Metalls auf die Domänenwände, so dass hier wie im Fall der Dielektrophorese (siehe Unterabschnitt 2.3.1) der Begriff der *Domänenwanddekoration* zutreffend ist. In der ersten Publikation hierzu wurde undotiertes, periodisch gepoltes CLN (Dicke 0,5 mm) sowie NSLN (Dicke 0,9 µm) benutzt, wobei letzteres mit einer vorgespannten AFM-Spitze geschalten wurde (siehe Unterabschnitt 2.2.3) [22]. Diese Proben wurden in eine wässrige $AgNO_3$-Lösung der Konzentration 10 mmol/l eingebracht und mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Leistung: 20 W, Intensität bei Probe: $1 - 4\,\mathrm{mW/cm^2}$, hauptsächliche Emission bei $\lambda = 254\,\mathrm{nm}$) für $1 - 30\,\mathrm{min}$ beleuchtet. Das so abgeschiedene Silber präsentierte sich als linienförmig angeordnete Nanopartikel entlang der Domänengrenzen, wobei die Linienbreite zu $70 - 300\,\mathrm{nm}$ bestimmt wurde. Die Ausdehnung einzelner Partikel lag dabei im Bereich von $30 - 150\,\mathrm{nm}$. Beim Vergleichstest mit einer hauptsächlich bei $\lambda = 365\,\mathrm{nm}$ emittierenden Lampe ergab sich keine mit dem Domänenmuster korrelierte Deposition, so dass daraus die Notwendigkeit einer Beleuchtung mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke (entspricht $\lambda_{Gap} = 308 \ldots 320\,\mathrm{nm}$, siehe Unterabschnitt 2.2.2) geschlussfolgert werden konnte. Bei Erhöhung der Prozesstemperatur auf 80 °C wurde auf den NSLN-Proben eine gleichmäßigere Verteilung der Metallpartikel längs der Domänenwände bei zugleich höherem Aspektverhältnis festgestellt, was die Bezeichnung *Nanodrähte*[26] für das Depositionsresultat rechtfertigte. Eine ge-

[26] Entsprechend der verbreiteten Definition für „Nanoobjekte“ (Abmessungen $< 100\,\mathrm{nm}$) befindet man sich hier im Grenzbereich zu sub-µm-Strukturen.

ringfügig höhere Photoreduktionseffizienz der c^+-Domänenflächen gegenüber den c^--Domänen offenbarte sich erst bei längeren Belichtungszeiten und dem Einsatz intensiverer Beleuchtung [22, 23].

Zur Erklärung dieses überraschenden Resultats wurde in [22, 23] angeführt, dass die Abschirmung der Polarisationsladungsdichten bei $LiNbO_3$ im Gegensatz zu z. B. PZT hauptsächlich extern erfolgt. Dies liegt darin begründet, dass die Dichte der Defekte, die zur internen Abschirmung beitragen können, in $LiNbO_3$ vergleichsweise gering ist (an der Oberfläche ca. zwei Größenordnungen unter dem Wert für PZT [22]). Offensichtlich betrifft dies nicht die viel zahlreicheren Stöchiometriedefekte in CLN (siehe Unterabschnitt 2.2.2), was auch dadurch erhärtet wird, dass sich auf CLN und SLN sehr ähnliche Depositionsresultate ergaben. Die geringe interne Abschirmung bedingt eine große Abklinglänge der Bandverbiegung in die Tiefe des Materials hinein ($>\approx$ 100 nm nach [119], möglicherweise auch im µm-Bereich). Insbesondere kürzerwelliges UV wird jedoch hauptsächlich näher an der Oberfläche absorbiert ($1/e^2$-Eindringtiefe für $\lambda = 244$ nm bei 30 nm [80]), so dass infolge des dort nur schwachen Gradienten der Bandverbiegung ein geringes Separationsfeld vorhanden ist. Dies führt zu einer geringen Effizienz der Ladungsträgertrennung, so dass viele der Elektron-Loch-Paare an Ort und Stelle rekombinieren. Dadurch kommt es auf den c^+-Domänenflächen nur zu einer geringen Akkumulation von Elektronen und damit nur zu einer geringfügigen Domänenflächendekoration [22].

Nahe der Domänengrenzen nimmt jedoch das Separationsfeld stark zu, wie durch elektrostatische Rechnungen unter der Annahme vollständiger externer Abschirmung entsprechend dem Ansatz aus [24] gezeigt werden konnte. Abb. 2.16 zeigt die z-Komponente der elektrischen Feldstärke in 100 nm Tiefe unterhalb der Oberfläche für periodisch gepoltes Lithiumniobat. Dabei wurde für die Spontanpolarisation von $LiNbO_3$ $P_S = 70\,\mu C/cm^2$ und für die relativen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_x = 84$ und $\varepsilon_z = 30$ angesetzt. Für die Distanz der Abschirmschicht von der Oberfläche wurden 0,25 nm[27] bei $\varepsilon = 80$ veranschlagt, wobei angenommen wurde, dass die Abschirmschicht hauptsächlich aus Wasser besteht. Infolge der effektiveren Ladungsträgerseparation nahe der Domänengrenzen ist dort auch eine höhere chemische Reaktivität zu erwarten [22, 23]. Allerdings ist es nicht ohne weiteres möglich, aus dieser einzelnen Berechnung auf die detaillierte Verteilung der Elektronen und Löcher um die Domänengrenzen herum zu schließen. Dazu muss die vollständige Feldverteilung im Material bekannt sein, weiterhin bedarf es eines realistischen Transportmodells für die Ladungsträger. Rein qualitativ lässt sich allerdings bereits erahnen, dass die

[27] Zum Vergleich: Der Ionenradius von NO_3^- liegt bei 0,189 nm [135].

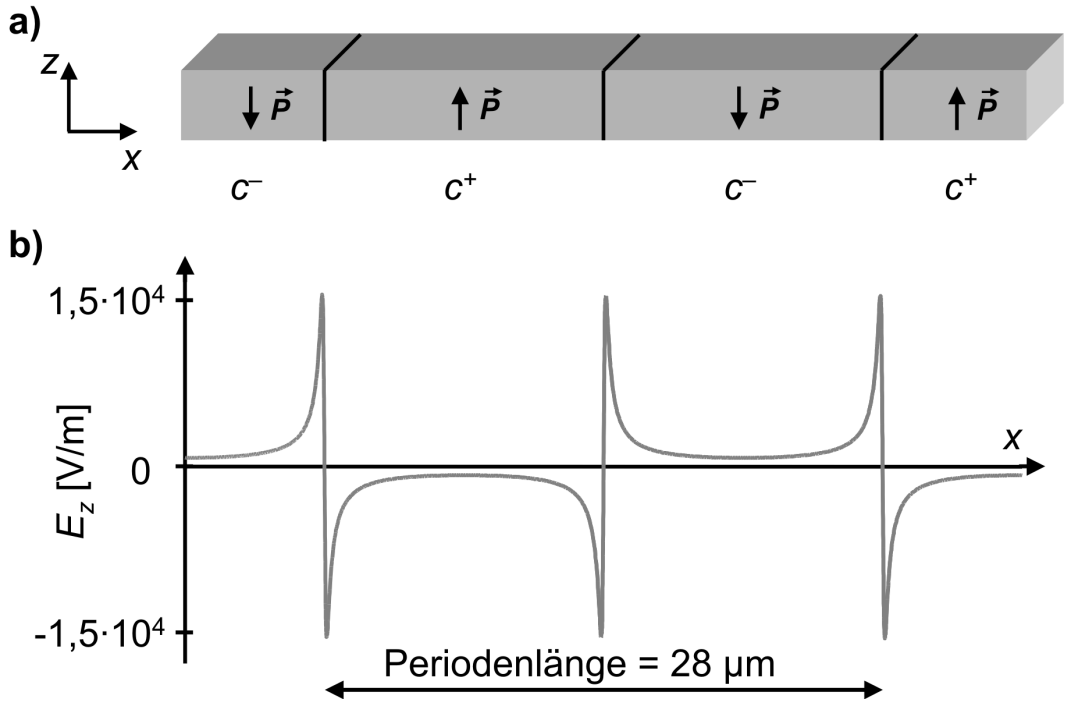

Abbildung 2.16: a) Schematische Darstellung der Domänenstruktur in periodisch gepoltem Lithiumniobat, b) zugehöriger Verlauf der z-Komponente des elektrostatischen Feldes in 100 nm Tiefe unter der Kristalloberfläche (nach [22]).

Verteilung der für die Reduktion verantwortlichen Elektronen bezüglich der Domänengrenze nicht symmetrisch sein wird, da das Feldstärkeminimum der z-Komponente[28] stets auf der c^+-Seite der Domänenwand liegt und zudem der Feldverlauf zu beiden Seiten des Minimums unsymmetrisch ist.

Auch auf $LiTaO_3$ (Dicke 0,5 mm) wurden bereits vergleichbare photochemische Abscheideversuche durchgeführt. Neben $AgNO_3$ kamen auch wässrige Lösungen von $HAuCl_4$ zum Einsatz. Wie bei $LiNbO_3$ war auch hier eine Beleuchtung oberhalb der Bandlücke (entspricht ca. 260 nm) nötig, um eine domänenspezifische Deposition auszulösen. Dabei zeigte sich im Fall der Silberlösung auf undotiertem NSLT eine flächige Abscheidung auf c^+-Domänen, wohingegen auf 1% MgO-dotiertem NSLT zusätzlich zu einer vergleichbaren c^+-Dekoration noch das von $LiNbO_3$ vertraute Drahtwachstum an den Domänenwänden hinzukam. Zur Begründung dieser Resultate wurde angeführt, dass aufgrund der größeren Bandlücke des NSLT bei einer Beleuchtung mit $\lambda = 254$ nm auch tiefere Bereiche der Probe angeregt werden, wodurch Volumeneffekte eine stärkere Rolle spielen dürften. Insbesondere wurde auf die Rolle von $Mg^{2+}O^{2-}$ als p-Dotand hingewiesen. Versuche mit 0,1 mmol/l konzentrierter $HAuCl_4$-Lösung auf undotiertem NSLT ergaben bei einer Beleuchtung

[28] Elektronen bewegen sich als negativ geladene Teilchen entgegen der Feldrichtung.

mit $\lambda = 254\,\mathrm{nm}$ eine Goldabscheidung auf der gesamten Oberfläche, wobei die Schicht auf c^+-Domänen etwas dicker ausfiel. Bei einer höheren Konzentration (10 mmol/l) war keine domänenspezifische Deposition mehr feststellbar, stattdessen bildeten sich dreieckige und sechseckige Goldpartikel im µm-Bereich, vergleichbar den Partikeln, welche aus der Goldsalzlösung nach Einbringen eines chemischen Reduktionsmittels ausfallen [23].

Eine gleichmäßige, flächige Bedeckung der c^+-Domänen mit Silber-Nanopartikeln ohne Abscheidungsüberhöhung an den Domänengrenzen wurde auf stark abgedünntem CLN (Dicke 800 nm) nach intensiver Beleuchtung mit einer Hg/Xe-Lampe ($45 - 120\,\mathrm{mW/cm^2}$ für 3 min) unter Verwendung einer 56 mmol/l konzentrierten $AgNO_3$-Lösung beobachtet, wobei auch hier das Vorhandensein von Photonenenergien über der Bandlücke zum Auslösen der Deposition erforderlich war. Begründet wurde dieses von der Domänenwanddekoration abweichende Resultat damit, dass hier die Probe in ihrem gesamten Volumen fast homogen beleuchtet wurde[29] und infolgedessen bis hin zur Rückseite eine Photoleitfähigkeit aufweist. Es kann also die gesamte Raumladungszone zur Ladungsträgertrennung beitragen, unterstützt durch die Injektion weiterer Ladungsträger durch die rückseitige Goldkontaktierung. Diese Situation unterscheidet sich damit grundlegend von den anderen Fällen, bei welchen die Absorption des Licht so gut wie vollständig in den Oberflächenschichten der dickeren Proben erfolgt, somit mangels Photoleitfähigkeit keine rückseitige Injektion erfolgen kann. Sämtliche Elektronen für photochemische Reaktionen müssen dort durch Ladungsträgertrennung infolge der Feldverteilung an der Domänenwand bereitgestellt werden, es sei denn, ungewöhnliche Transportmechanismen entlang der Domänenwände würden beitragen (siehe Abschnitt 5.1.4).

Im Vergleich zu anderen Arbeiten ist zu diesen Versuchen anzumerken, dass die benutzten Domänenstrukturen hier relativ schmal waren (etwa 200 nm, geschrieben mit einer bewegten AFM-Spitze). Da in den diskutierten Fällen der Domänenwanddekoration die Breite des reaktiven Streifens ebenfalls in dieser Größenordung liegt, ist die Abgrenzung zur Flächendekoration hier nicht ganz eindeutig.

In weiteren Versuchen wurde auch für hochgeladene Kationen wie Al^{3+} die erfolgreiche Photoreduktion auf $LiNbO_3$ zu Al^0 gezeigt [140]. Auch wurde eine anomale Deposition von Silber auf c^--Domänen unter sehr hochenergetischer UV-Beleuchtung ($h\nu > 4{,}6\,\mathrm{eV}$, $\lambda < 270\,\mathrm{nm}$) nachgewiesen, ähnlich den Resul-

[29] Bei den benutzten Wellenlängen von 303 nm und 313 nm, welche mithilfe von Bandpassfiltern aus dem Lampenspektrum ausgeschnitten wurden, liegen die 1/e-Absorptionslängen bei etwa 10 µm bzw. 50 µm, also weit über der Probendicke [146].

taten auf PZT (siehe Unterabschnitt 2.3.2). Allerdings wurde im Gegensatz zu PZT als Erklärung hier nicht ein Tunneln durch die schmaler gewordene Raumladungszone der internen Abschirmung angeführt, da die Raumladungszone in $LiNbO_3$ infolge der geringen Dichte geladener Defekte ohnehin sehr tief ins Material hineinreicht. Stattdessen wurde eine Elektronenfreisetzung im Sinne des äußeren lichtelektrischen Effektes aus dem an der Oberfläche aufwärts gebogenen Leitungsband vorgeschlagen. Analog zu PZT wird die Abscheidung auf den c^--Domänen auch bei $LiNbO_3$ dadurch begünstigt, dass die Ag^+-Ionen einen Teil der *Helmholtz*-Schicht bilden, folglich die Schwierigkeit „nur“ darin besteht, Elektronen zur Oberfläche zu führen [147].

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass photochemische Effekte auf $LiNbO_3$ auch bereits in Verbindung mit organischen Molekülen untersucht worden sind. Nach dem Aufdampfen von Stearinsäureschichten auf die gesamte domänenstrukturierte Oberfläche (siehe Abschnitt 2.3.1) konnte durch UV-Beleuchtung bei $\lambda = 254\,\mathrm{nm}$ für etwa eine Stunde eine an den Domänengrenzen lokalisierte Photozersetzung der Moleküle nachgewiesen werden, was sich in Form von etwa 16 nm tiefen Gräben manifestierte. Hierfür wurde der Transfer von Löchern (h^+) auf die Moleküle verantwortlich gemacht [23].

2.4 Rasterkraftmikroskopie

Seit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops *(scanning tunneling microscope, STM)* durch Binnig und Rohrer im Jahr 1982 [148] haben sich die Rastersondentechniken zu einer bedeutenden und sehr vielgestaltigen Gruppe von Verfahren zur hochpräzisen Untersuchung von Oberflächen entwickelt. Ein weiterer wesentlicher Schritt war dabei im Jahr 1986 die Erfindung des Rasterkraftmikroskops *(atomic force microscope, AFM)* [149], welches auch die Abbildung nichtleitender Oberflächen mit nanoskaliger Präzision ermöglicht. Entscheidender Bestandteil ist dabei der Kraftsensor, wobei es sich heutzutage meist um einen mikrofabrizierten einseitig eingespannten Federbalken aus Silizium oder Siliziumnitrid handelt, an dessen freiem Ende sich eine pyramidenförmige Messspitze befindet. Dieser Federbalken wird auch als Cantilever bezeichnet.

Weitere wesentliche Komponenten des Rasterkraftmikroskops sind der Scanner, welcher eine Relativbewegung zwischen Probe und Spitze in drei Raumdimensionen ermöglicht, sowie eine Einrichtung zum Auslesen der Reaktion des Cantilevers. Aufgrund der erforderlichen hohen Präzision der Positionierung kommen für den Scanner nur Piezoaktoren (kurz „Piezo“) in Frage. Für die praktische Auslegung gibt es verschiedene Möglichkeiten, z. B.

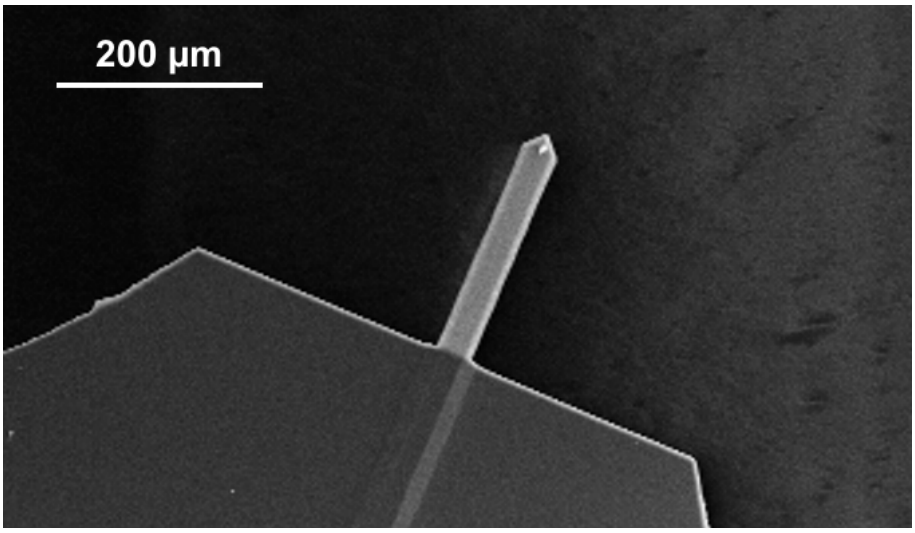

Abbildung 2.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines typischen AFM-Kraftsensors (BudgetSensors „ElectriMulti75-G“). Am freien Ende des Federbalkens ist die Messspitze erkennbar (oben), das andere Ende ist zur Handhabung mit einem größeren Stück Silizium („Chip“) verbunden.

ein Aktor für jede Raumdimension oder eine Piezoröhre mit segmentierten Elektroden. Allen gemeinsam ist das Grundprinzip, durch eine rasternde Bewegung die Spitze über die interessierende Probenoberfläche zu führen, wobei aus den daraus sequentiell gewonnenen Informationen im Ansteuerungsrechner das Bild punktweise zusammengesetzt wird.

Weit verbreitet zur Detektion der Cantileverreaktion ist das Lichtzeigerprinzip *(beam deflection)*, bei welchem ein Laserstrahl vom Cantilever reflektiert wird und auf eine Viersegment-Photodiode trifft. Auf elektronischem Wege werden aus den Spannungen der einzelnen Photodiodensegmente das Vertikal- *(top-bottom)* und das Lateralsignal *(left-right)* aufbereitet (siehe Abb. 2.18). Diese geben Aufschluss über statische und dynamische Verbiegungen und Torsionen des Cantilevers. Da die mechanischen Resonanzen der Cantilever bei mehreren 100 kHz liegen können, müssen Photodiode und Verstärker eine ausreichende obere Grenzfrequenz aufweisen, wenn der dynamische Modus (s. u.) zur Anwendung kommen soll.

In den meisten Fällen wird das Rasterkraftmikroskop mit einer Abstandsregelung betrieben, d. h. der Federbalken wird am eingespannten Ende der Probentopografie mit dem z-Piezo nachgeführt, wobei die Spannung am z-Piezo ein Abbild dieser Topografie darstellt. Dabei kann die Eingangsgröße der Regelschleife (das sogenannte Fehlersignal) aus dem statischen oder dem dynamischen Verhalten des Cantilevers gewonnen werden, was die grundlegende Einteilung der Arbeitsweise des Rasterkraftmikroskops in *Kontaktmodus* und

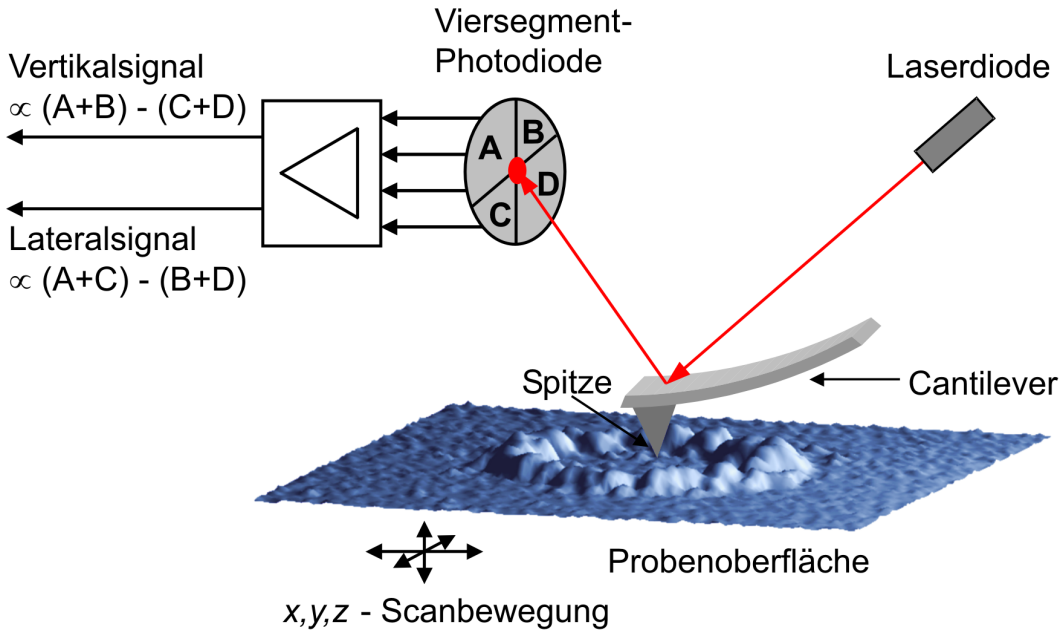

Abbildung 2.18: Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops mit Lichtzeiger-Detektion.

dynamischen Modus definiert. Im Kontaktmodus versucht die Regelung, die Verbiegung des Cantilevers und damit über dessen Federkonstante die auf die Oberfläche einwirkende Kraft durch Bewegung des z-Piezos konstant zu halten. Über den Lichtzeiger findet sich dabei die Verbiegung im Vertikalsignal der Photodiode wieder. Technisch gesehen wird also die Differenz dieser Größe vom Sollwert als Fehlersignal ausgewertet. Zwar erlaubt der Kontaktmodus prinzipiell hohe Auflösungen (z. B. atomare Stufen auf Graphit), allerdings kann durch die ständige Einwirkung der Spitze schwächer gebundenes Material auf der Oberfläche verschoben werden. Damit können eben jene Strukturen zerstört werden, die man untersuchen wollte. Aus diesem Grund wurde der dynamische Modus entwickelt.

Dieser nutzt die mechanischen Resonanzeigenschaften des Cantilevers aus, indem durch eine an einen zusätzlichen Piezo (Shaker-Piezo) angelegte Wechselspannung eine mechanische Schwingung des Cantilevers (in der überwiegenden Zahl der Fälle die Grundresonanz) angeregt wird. Deren Amplitude und der Phasenversatz zur Anregungsspannung werden aus dem Vertikalsignal der Photodiode unter Verwendung eines Lock-In-Verstärkers, also eines sehr schmalbandigen und phasensensitiven Messverstärkers, extrahiert. Die einfachste Möglichkeit, damit eine Topografieregelung zu realisieren, besteht in der Anregung des Cantilevers mit der vorher in weiter Entfernung von der Probe gemessenen („freien“) Resonanzfrequenz. Beim Annähern an die Oberfläche verringert sich bei konstanter elektrischer Anregung des Shaker-Piezos

die mechanische Schwingungsamplitude durch zwei Effekte. Zum einen wird in die Probe Schwingungsenergie dissipiert, es kommt also zu einer Dämpfung der Oszillation. Zum anderen verstimmt sich die mechanische Resonanzfrequenz, so dass die Anregung nicht mehr bei der tatsächlichen Resonanz erfolgt.

Durch Vorgabe eines konstanten Bruchteils (typischerweise $50 - 80\,\%$) der freien mechanischen Amplitude als Sollwert wird der Topografieregler veranlasst, immer diejenige z-Position einzustellen, bei welcher sich eben dieser Amplitudenbruchteil ergibt. Damit verbleibt die Spitze über die einzelnen Schwingungszyklen gemittelt stets in einer konstanten Höhe über der Oberfläche, so dass sich die Topografieinformationen wiederum in der z-Piezo-Spannung finden. Dieses Verfahren hat unter der Bezeichnung „Tapping-Modus“, „intermittierender Modus“ bzw. ungenau „Nichtkontaktmodus“ weite Verbreitung gefunden. Die mechanische Wechselwirkung der Spitze mit der Probe beschränkt sich dabei auf den unteren Umkehrpunkt der Schwingung, was eine weit schonendere Abbildung als im Kontaktmodus ermöglicht.

Eine weitere Verbesserung stellt der sogenannte „echte Nichtkontaktmodus“ dar, bei welchem stets auf der aktuellen, also durch die Probe verstimmten, Cantileverresonanz angeregt wird. Dabei wird zur Topografieregelung eine bestimmte Frequenzverschiebung als Sollwert vorgegeben und somit auf konstante Verstimmung geregelt. Damit wird bei Proben mit lokal variierender Dämpfung die Topografie eindeutig vom Dämpfungskontrast getrennt. Zudem werden durch das präzise Anregen auf der Eigenresonanz Messungen unter Vakuumbedingungen erst ermöglicht, da wegen der dort stark erhöhten mechanischen Güte (Wegfall der Luftreibung) im Tapping-Modus unrealistisch hohe Einschwingzeiten auftreten würden [8]. Allerdings erfordert der echte Nichtkontaktmodus einen höheren Aufwand als die Amplitudenregelung nach dem Tapping-Prinzip.

Die mit einem Rasterkraftmikroskop erreichbare Auflösung ist in z-Richtung praktisch nur durch die Rauschgrenzen von Cantilever, Detektionspfad und Regelschleife gegeben und kann damit sehr hohe Werte bis hin zur Abbildung atomarer Stufen erreichen. In den lateralen Dimensionen kommt es bei kleinen Objekten durch den endlichen Spitzenradius zu einer Verbreiterung des Bildes, was als Faltung des Objektes mit der Spitzenform beschrieben werden kann. Auch kommt es bei sehr steilwandigen Strukturen zu Artefakten, wobei hier die Flankensteilheit der pyramidenförmigen Spitze der limitierende Faktor ist. In der praktischen Anwendung sind zudem oftmals spitzenverändernde Effekte zu beobachten. So kann z. B. während des Betriebs ein Teil der Spitze abbrechen oder es können auch lose Partikel von der Probe „gepickt“, d. h. an die Spitze angelagert werden. Meist sind beide Effekte mit

einer plötzlichen Abnahme der lateralen Auflösung verbunden. In den Bildern feiner Details kann dann die Spitzenform wiedererkannt werden. Schließlich kann es auch durch Nichtlinearitäten bzw. Kriechverhalten des x,y-Scanners zu Abbildungsartefakten kommen, weswegen eine Positionskontrolle (z. B. über piezoresistive oder kapazitive Sensoren) und -regelung meist von Vorteil ist. Allerdings kann das zusätzliche Rauschen dieser Regelkreise bei sehr kleinen Scanbereichen wiederum störend in Erscheinung treten.

Aufgrund der sequentiellen Abtastung sind Rastersondentechniken im allgemeinen relativ langsam, obwohl auch bereits „Video-AFMs“ demonstriert worden sind. Die begrenzenden Faktoren sind die lastabhängige mechanische Eigenresonanz des x,y-Scanners, welche die maximal möglichen Scangeschwindigkeiten nach oben hin fundamental begrenzen. Zudem ist auch eine ausreichende Zeit pro Bildpunkt zur Ausführung einer verlässlichen Topografieregelung einzukalkulieren.

Neben der reinen Topografieabbildung ist das Rasterkraftmikroskop auch zur Messung anderer Wechselwirkungen äußerst vielseitig einsetzbar. So erlaubt eine zusätzliche angelegte elektrische Wechselspannung an der Spitze die lokale Messung des umgekehrten Piezoeffekts im Kontaktmodus *(Piezoresponse Force Microscopy, PFM)* sowie der elektrostatischen Kraft im dynamischen Modus *(Electrostatic Force Microscopy, EFM)*. Mit permanentmagnetischen Spitzen ist die Abbildung magnetostatischer Kräfte möglich *(Magnetic Force Microscopy, MFM)*. Weiterhin kann die mit Gleichspannung beaufschlagte Spitze im Kontaktmodus als Elektrode für lokale Strommessungen *(Conductive AFM, CAFM)* oder zur Auslösung lokaler elektrochemischer Reaktionen dienen [150]. Auch die Nutzung der AFM-Spitze als optischer Streuer zur Lokalisierung optischer Informationen über das Beugungslimit hinaus ist bereits etabliert *(Scattering Scanning Near Field Optical Microscopy, s-SNOM)* [105].

2.4.1 Piezoresponse-Kraftmikroskopie (PFM)

Das Verfahren der Piezoresponse-Kraftmikroskopie (PFM)[30] hat sich im letzten Jahrzehnt zur Standard-Rastersondenmethode für die Domänenabbildung auf ferroelektrischen Oberflächen entwickelt, kann aber auch auf eine Vielzahl anderer piezoelektrischer, insbesondere auch biologischer Systeme angewandt werden [151, 152]. Das Grundprinzip besteht darin, an eine leitfähige AFM-Spitze im Kontaktmodus eine zusätzliche Wechselspannung bezüglich einer Referenzelektrode auf der Probenunterseite anzulegen. Aufgrund des inversen Piezoeffekts resultiert daraus eine mechanische Oszillation der Probe, welche

[30] Auch als *Dynamic Contact Electrostatic Force Microscopy* (DC-EFM) bekannt.

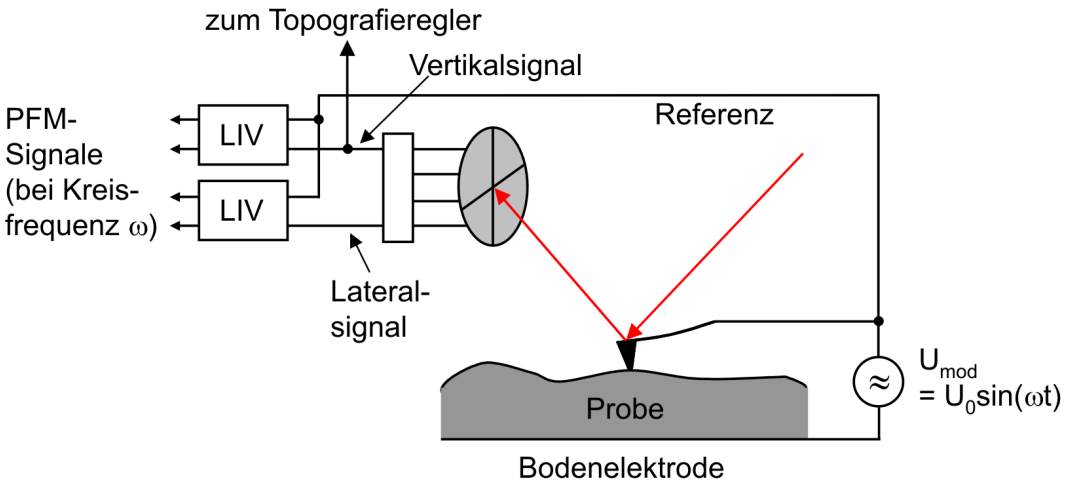

Abbildung 2.19: Prinzip des PFM-Modus. Eine elektrische Modulationsspannung mit einer Frequenz oberhalb der Topografieregler-Bandbreite wird im Kontaktmodus an die Spitze angelegt. Die mechanische Antwort der Probe wird mit je einem Lock-In-Verstärker (LIV) im Vertikal- und Lateralkanal analysiert. Die Ausgabe der Signale kann als Betrag R und Phase φ bzw. gleichwertig als X- und Y-Signal erfolgen ($X = R\cos\varphi$, $Y = R\sin\varphi$).

über die Spitze auf den Cantilever rückwirkt und damit über den Lichtzeiger detektiert werden kann. Unter Benutzung zweier Lock-In-Verstärker wird dabei die Amplitude und Phasenlage der mechanischen Antwort bezüglich der elektrischen Modulation im Vertikal- und Lateralsignal der Photodiode ausgewertet (siehe Abb. 2.19). Die Ausgangssignale der Lock-In-Verstärker werden simultan mit der Kontaktmodus-Topografie als *PFM-Bilder* aufgezeichnet. Das Verfahren kann jedoch auch bei stillstehender Spitze zur Messung lokaler ferroelektrischer Hysteresen angewandt werden.

Entscheidend für das Entstehen eines Domänenkontrastes in der Piezoantwort ist dabei, dass die Orientierung des piezoelektrischen Tensors an die Ausrichtung der Spontanpolarisation gekoppelt ist. Damit werden also im Laborsystem auf den verschiedenen Domänen unterschiedliche Tensorkomponenten (bzw. die gleichen Komponenten mit unterschiedlichem Vorzeichen) abgefragt. Dies äußert sich in einer für die einzelnen Domänen charakteristischen Kombination aus Amplitude und Phasenlage im Vertikal- und Lateralsignal.

Die Modulationsfrequenz muss dabei oberhalb der Bandbreite des Topografiereglers liegen, damit die piezoelektrische Oszillation nicht wie eine Oberflächenunebenheit ausgeregelt wird und folglich im Photodiodensignal unterdrückt wäre. Typischerweise liegt diese Untergrenze bei $10 - 50\,\mathrm{kHz}$. Im Bereich einiger $100\,\mathrm{kHz}$ tritt die sogenannte *Kontaktresonanz* auf, welche durch die mechanischen Eigenschaften des Cantilevers und die effektive Elastizität

des Spitzen-Proben-Kontakts bestimmt ist. Dort kann eine drastische Verstärkung des PFM-Signals erzielt werden, allerdings ist die Position der Resonanz sehr empfindlich auf Veränderungen des mechanischen Kontaktes und kann sich daher während der Aufnahme des Bildes ändern. Zum Ausgleich dieses Nachteils wurden spezielle Techniken zur Resonanzverfolgung entwickelt [153]. Messungen auf der Resonanz erlauben bei gleichem Signal/Rausch-Verhältnis die Verwendung kleiner Modulationsamplituden (einige 10 mV) im Vergleich zu den sonst üblichen Werten von bis zu einigen Volt.

Es wurden auch Alternativen zum inversen Piezoeffekt als mögliche Kontrastmechanismen diskutiert (Oberflächenladungen, Maxwellstress, unterschiedliche Elektronen-Austrittsarbeiten oder elektrochemische Aktivität). Diese konnten jedoch ausgeschlossen werden [154].

Piezoelektrischer Effekt und Konsequenzen für PFM

Der direkte piezoelektrische Effekt beschreibt eine lineare Reaktion der dielektrischen Polarisation $\vec{P}$ auf den mechanischen Spannungstensor $\hat{\sigma}$, also die Gesamtheit der Zug-/Druck- und Scherspannungen. In Komponentenschreibweise gilt der Zusammenhang:

$$P_i = \sum_j \sum_k d_{ijk} \cdot \sigma_{jk}$$

mit $\hat{d}$ als piezoelektrischem Tensor dritter Stufe. Aus Symmetriegründen kann dieser nur maximal 18 unabhängige Komponenten enthalten. Daher kann unter Verwendung der *Voigt*-Notation eine effizientere Darstellung als 6×3-Matrix erfolgen [154]. Mit dem in *Voigt*-Notation als sechskomponentigem Vektor ausgedrückten Spannungstensor ergibt sich:

$$P_i = \sum_j d_{ij} \cdot \sigma_j$$

Der inverse Piezoeffekt beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen einem externen elektrischen Feld $\vec{E}$ und dem Dehnungstensor $\hat{\varepsilon}$ (in *Voigt*-Notation ebenfalls ein sechskomponentiger Vektor):

$$\varepsilon_i = \sum_j d_{ji} \cdot E_j$$

Hierbei ist die d_{ij}-Matrix zu transponieren. Weitere Symmetriebetrachtungen nach dem *von-Neumann*-Prinzip (jede Messgröße eines Kristalls muss die Symmetrieelemente der Punktgruppe beinhalten) führen zu einer weiteren Reduktion der Zahl unabhängiger Tensorkomponenten. Für die Punktgruppe $3m$, zu

der $LiNbO_3$ gehört, erhält man damit die Matrix

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Dabei entsprechen die Indizes den orthohexagonalen Achsen ($1 \rightarrow x$, $2 \rightarrow y$, $3 \rightarrow z \uparrow\uparrow \vec{P}_S$, siehe 2.2.1). Ungefähre Zahlenwerte liegen für $LiNbO_3$ bei $d_{15} \approx 68\,\mathrm{pm/V}$, $d_{22} \approx 21\,\mathrm{pm/V}$, $d_{31} \approx -1\,\mathrm{pm/V}$ und $d_{33} \approx 6 - 23\,\mathrm{pm/V}$. Zu ihrer Bestimmung wurde eine Vielzahl von Messmethoden angewandt, deren Ergebnisse insbesondere bei d_{33} stark streuen. Eine Zusammenstellung der Literaturwerte findet sich in [154].

Für den Anwendungsfall der Piezoresponse-Kraftmikroskopie ist zu berücksichtigen, dass sich das anregende elektrische Feld in einem kleinen Volumen unterhalb der Spitze konzentriert und schnell abfällt (bereits auf weit unter 10 % des Ausgangswertes in 1 µm Tiefe [92]). Zudem ist auch nur das Feld entlang einer senkrechten Achse unter der Spitze genau in senkrechter Richtung orientiert, an allen anderen Orten gibt es auch Komponenten parallel zur Probenoberfläche. Die Reaktion der Probe ist außerdem durch das „Festhalten“ *(clamping)* der in unmittelbarer Nachbarschaft liegenden Probenbereiche, die bereits nur noch ein vernachlässigbares Feld erfahren, beeinflusst. Somit ist eine Entkopplung der einzelnen Beiträge und eine realistische Simulation der Probenantwort, z. B. zur Bestimmung der einzelnen Tensorkomponenten, schwierig [155, 156].

Allerdings ist es für die Zuordnung der gemessenen PFM-Signale zu bestimmten Domänenausrichtungen gar nicht erforderlich, die Probenantwort im Detail zu rekonstruieren. Entscheidender ist vielmehr die Tatsache, dass der Cantilever des AFMs Anteile der Piezoantwort mischt und damit ein Informationsverlust auftritt. So führt eine vertikale Ausdehnung/Schrumpfung des Probenvolumens unter der Spitze zu einem Schwingungssignal im Vertikalkanal der Photodiode. Eine Bewegung dieses Volumens in der Ebene der Probenoberfläche senkrecht zur Cantileverachse hat eine Torsion zur Folge, so dass daraus ein Schwingungssignal im Lateralkanal resultiert. Problematisch ist der Fall einer Bewegung in der Ebene parallel zur Cantileverachse, die eine Wölbungsschwingung *(buckling)* zur Folge hat. Dieses wird ebenfalls in den Vertikalkanal übertragen (siehe Abb. 2.20). Allerdings hängt der Beitrag des *buckling* stark von der Position des Fokus des Detektionslasers auf dem Cantilever ab. Bei etwa 60 % der Gesamtlänge vom festen Ende aus ist er minimal [157]. Zur einwandfreien Trennung der Signale ist es also erforderlich, den Lichtzeiger auf diesen Punkt zu justieren und eine zweite Messung an derselben Position, aber

nach einer Probendrehung um 90° anzuschließen. Nach dieser Prozedur liegen dreidimensionale Informationen über die Piezoantwort vor. Mit diesen Informationen lässt sich die Ausrichtung der Spontanpolarisation im Laborsystem rekonstruieren [158].

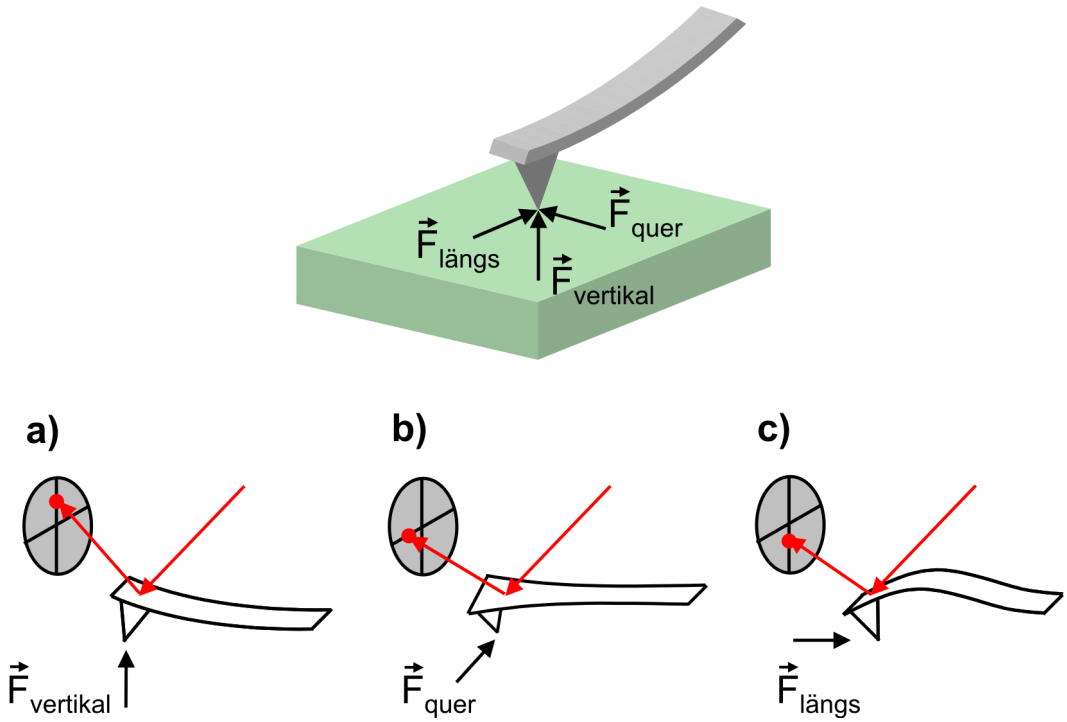

Abbildung 2.20: Oben: Auf die AFM-Spitze im PFM-Modus einwirkende Kräfte: Vertikalkraft, Quer- und Längskraft. Unten: Reaktionen des Cantilevers: a) Vertikale Biegung, b) Torsion, c) Wölbung *(buckling)*. Vertikale Biegung und Wölbung überlagern sich im Vertikalsignal der Photodiode, Torsion wird im Lateralkanal registriert.

Eine wesentliche Vereinfachung des Problems liegt vor, wenn es sich bei der Probe um einen Einkristall oder kontrolliert gewachsenen Dünnfilm handelt, bei welchem die Orientierung der Oberfläche in Bezug auf das Kristallgitter bekannt ist. In diesem Fall kann die Spontanpolarisation bei klassischen Ferroelektrika nur eine überschaubare Anzahl von Ausrichtungsmöglichkeiten im Laborsystem annehmen (z. B. zwei für $LiNbO_3$ oder sechs für $BaTiO_3$). Im Fall von *c*-Domänen ($\vec{P}_S$ senkrecht zur Oberfläche) heben sich die lateralen Deformationen auf, wenn eine zylindersymmetrische Feldverteilung vorausgesetzt wird[31], so dass nur eine durch die Tensorkomponente d_{33} vermittelte vertikale Biegeschwingung übrig bleibt. Dieser Fall ist für die Detektion der Domänenverteilung in *z-cut*-$LiNbO_3$ von Bedeutung (s. u.). Anders liegen die

[31] Eine sehr grobe Näherung, die bereits durch die Schräglage des Cantilevers und der daraus resultierenden Verkippung der Spitze gegen die Probenoberflächennormale verletzt wird.

Verhältnisse für a-Domänen, d. h. $\vec{P}_S$ liegt parallel zur Oberfläche. Hier findet sich der dominante Beitrag zur Piezoantwort im Lateralkanal, sofern die Cantileverachse senkrecht zu $\vec{P}_S$ ausgerichtet wurde. In den meisten Fällen wurde dies mit einer durch die vertikale Feldkomponente induzierten und durch das Tensorelement d_{15} vermittelten Scherbewegung erklärt [159–161]. Ein alternativer Erklärungsansatz propagiert als Hauptbeitrag zum Signal eine durch die lateralen Feldkomponenten abseits der senkrechten Achse unter der Spitze verursachte und über die Elemente d_{22} und d_{33} vermittelte Dehnung/Stauchung[32] [162]. Diese sei bevorzugt, da sich nach außen hin keine Verzerrung des aktiven Volumens wie bei der Scherbewegung ergibt. Eine solche Netto-Verzerrung würde durch das mechanische *clamping* unterdrückt. Für den häufigen Anwendungsfall der Domänenstrukturaufklärung von $BaTiO_3$-Einkristallen (mit $d_{22} = 0$) sind die Konsequenzen für die Ausrichtung von $\vec{P}_S$ allerdings gleich bzw. unterscheiden sich höchstens im Vorzeichen.

Auflösungsgrenzen

Die Auflösung der PFM-Methode ist wesentlich durch die Eigenschaften der Spitze bestimmt. Hierbei spielt sowohl die räumliche Verteilung des Feldes unter der Spitze wie auch die lokale Abfrage der mechanischen Reaktion durch dieselbe Spitze mit hinein. Mit metallbeschichteten Spitzen sind laterale Auflösungen erreichbar, die im wesentlichen dem Spitzenradius entsprechen. Für die Ausdehnung des $25\,\% - 75\,\%$-Kontrastes des vertikalen PFM-Signals zwischen c^+- und c^--Domänen (180°-Domänenwand) wurden für diverse einkristalline Materialien und mit Probendicken von $1 - 1000\,\mu m$ Werte im Bereich von $17 - 18\,nm$ gefunden (siehe Tabelle 2.2). Der Spitzenradius betrug dabei 15 nm [108]. Es wurde aber auch bereits über laterale Auflösungen $< 10\,nm$ berichtet [163].

Zur Bestimmung der Tiefenauflösung wurden PFM-Messungen auf dicken $LiNbO_3$-Einkristallen mit unterschiedlich tiefen Oberflächendomänen, die durch UV-unterdrücktes Polen (siehe Unterabschnitt 2.2.3, optische Polungsverfahren, Parameterbereich 4) und anschließendes schräges Anschleifen erzeugt wurden, vorgenommen. Es zeigte sich dabei, dass 90 % des PFM-Signals aus Tiefen $< 1{,}7\,\mu m$ stammen [164]. Bei Messungen an $BaTiO_3$-Einkristallen wurden allerdings Hinweise auf eine deutlich geringere Eindringtiefe, d. h. höhere Oberflächensensitivität, in Größenordnung der lateralen Auflösung gefunden [165].

[32] Der Beitrag von d_{22} hängt von der Oberflächenorientierung ab. Auch d_{11} würde beitragen, ist aber bei den meisten Materialien Null.

PFM auf z-cut-$LiNbO_3$

Für die Zwecke dieser Dissertation waren nur PFM-Messungen erforderlich, die eine Unterscheidung von c^+- und c^--Domänen ermöglichen. Dies ist, wie bereits erwähnt, die einfachste PFM-Geometrie. Für die Umsetzung der Messmethode genügt hier die Verwendung eines einzelnen Lock-In-Verstärkers zur Analyse des Vertikalsignals der Photodiode. Darüber hinaus sind hier keine absoluten Werte der Piezoantwort gefragt, so dass keine absolute Kalibrierung der Lichtzeigerdetektion benötigt wird. Aus diesem Grund wurde bei der Darstellung der Resultate im Kapitel 4 auch auf die Angabe von konkreten Zahlenwerten an den Skalenbalken verzichtet. Wichtig ist aber die möglichst genaue Bestimmung der Position der Domänengrenzen für Vergleiche mit oberflächenchemischen Untersuchungen.

Grundsätzlich erwartet man auf den beiden Domänenflächen die gleiche Signalamplitude, allerdings mit einem Phasenunterschied von 180°, da im Laborsystem die Antwort auf c^+-Domänen durch $-d_{33}$ und auf c^--Domänen durch $+d_{33}$ vermittelt wird[33]. Unterhalb der Kontaktresonanz und bei vernachlässigbaren elektronischen Verzögerungen sollte dabei bezüglich der Modulationsspannung der Phasenversatz der c^--Domänen 0° und derjenige der c^+-Domänen 180° betragen. Damit befindet sich die gesamte Information über die Domänenverteilung im X-Kanal des Lock-In-Verstärkers, wobei den c^--Domänen ein positives und den c^+-Domänen ein gleichgroßes negatives Signal entspricht. An den Domänengrenzen erwartet man dabei eine verschwindende Piezoantwort, da sich die auf die Spitze einwirkenden Beiträge von beiden Seiten der Wand im Vertikalkanal aufheben. Praktisch ist zu beobachten, dass es fast immer zu einer leichten globalen Phasenverschiebung kommt, was aber das Signal/Rausch-Verhältnis im X-Kanal nicht merklich verschlechtert.

Problematischer sind hingegen Hintergrundsignale, welche die Piezoantwort überlagern. Die Ursachen dieses Hintergrundes sind nicht völlig verstanden, allerdings legen die komplizierten Abhängigkeiten von der Modulationsfrequenz weit unterhalb der Kontaktresonanz parasitäre mechanische Schwingungen des AFM-Aufbaus nahe [154]. Am einfachsten lässt sich dieser Effekt korrigieren, indem nachträglich von den aufgezeichneten PFM-Bildern des X-Kanals ein konstanter Wert abgezogen wird. Um diesen Korrekturwert zu ermitteln, wird zunächst ein Histogramm des Rohbildes erstellt. Dieses enthält üblicherweise zwei Maxima, sofern beide Domänenrichtungen im Bild enthalten sind. Die Positionen der Häufigkeitsmaxima, d. h. die Signale der einzelnen

[33] Diese Vorzeichenkonstellation ergibt sich daraus, dass sich die Spitze, an die die Modulationsspannung angelegt wird, *über* der Referenzelektrode auf der Probenunterseite befindet.

Domänen, werden dem Histogramm entnommen und gemittelt. Nach punktweisem Abzug dieses Mittelwertes vom gesamten Bild ist die Domänenwandposition wieder durch den Nulldurchgang des Signals gegeben, und die Signale beider Domänenflächen liegen symmetrisch (siehe Abb. 2.21) [154].

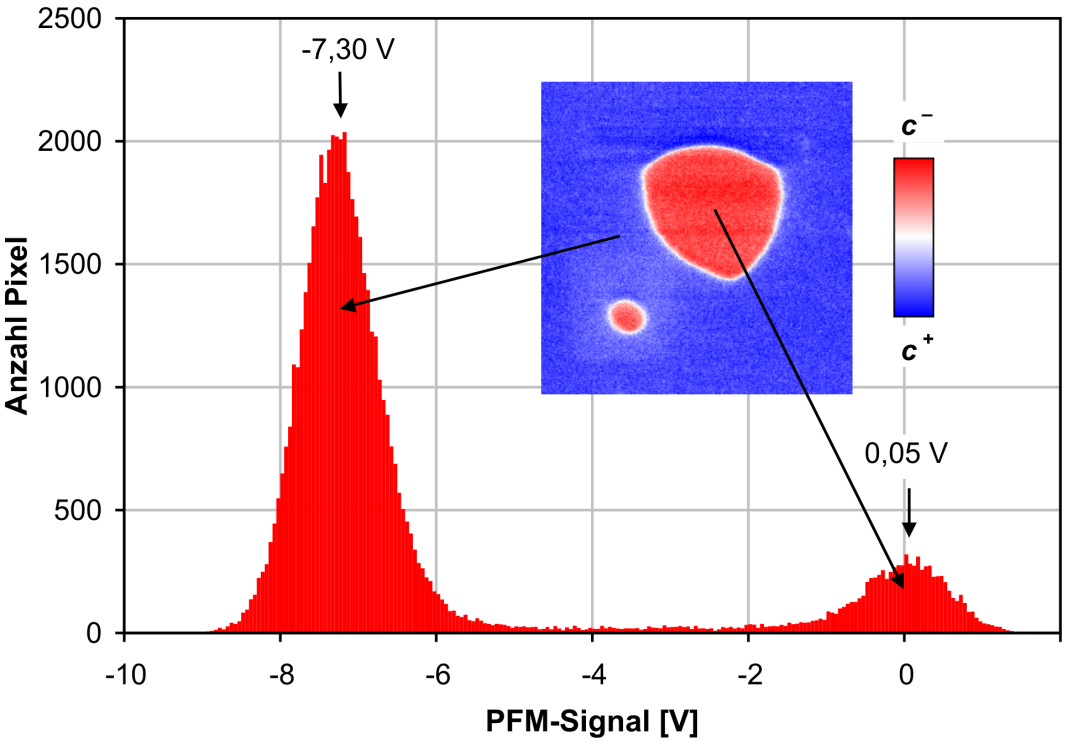

Abbildung 2.21: Typisches Beispiel für ein PFM-Bild auf $LiNbO_3$ (X-Vertikalsignal) mit zugehörigem Histogramm des Rohsignals. Die Skalierung des PFM-Signals (in Volt) entspricht dem Lock-In-Ausgang und ist nicht absolut kalibriert. Die Peakpositionen der zu den Domänen gehörenden Signale sind -7,30 V (c^+) und 0,05 V (c^-). Der Mittelwert dieser Signale (-3,63 V) entspricht dem Rohsignal auf den Domänenwänden und damit dem Hintergrund, da die eigentliche Piezoantwort dort verschwindet. Durch Abziehen des Hintergrundes kann das Histogramm auf Null zentriert werden. Die gewählte blau-weiß-rote Farbskala gibt die Domänenwände als weiße Linien wieder.

Vorsicht ist allerdings geboten, wenn der Histogrammbeitrag einer Polarisationsrichtung nur aus sehr kleinen Domänen (Größe einige 100 nm) besteht. Zwar fällt ein Großteil des Kontrastes entsprechend der lateralen PFM-Auflösung über eine geringere Strecke ab ($10 - 50$ nm), aber es gibt langreichweitige Signalausläufer. In solch einem Fall wird nicht das volle Signal auf den kleinen Domänen aufgenommen, was zu einer verschoben Peakposition im Histogramm führt und damit letztlich die Domänengrenzenposition verfälscht.

Bei Messungen nahe der Kontaktresonanz, wie sie zur Sensitivitätssteigerung erforderlich sein können, kommt es zu größeren globalen Phasenverschiebungen zwischen Anregung und Piezoantwort. Durch gleichzeitiges Aufzeich-

nen des Y-Kanals lässt sich dies nachträglich rechnerisch korrigieren, andererseits ist dieser Aufwand nicht immer erforderlich. Da es hier nur um die Abbildung der Domänenstruktur und die Festlegung der Wandposition geht, kann man denjenigen Kanal (X oder Y) mit dem besseren Signal/Rausch-Verhältnis herausgreifen und wie oben beschrieben nachbearbeiten. Allerdings geht in diesem Fall oft die Eindeutigkeit der Zuordnung der Kontraste zu den Polarisationsausrichtungen verloren. Um sich für die richtige der beiden Möglichkeiten zu entscheiden, sind daher ergänzende Informationen aus anderen Messungen nötig.

Für die Darstellung der Bilder solcher vorzeichenbehafteter Signale empfiehlt sich eine Farbskala, welche den Nullwert, d. h. die Position der Domänengrenze, besonders hervorhebt. Dies erleichtert dem Betrachter die Lokalisierung der Domänenwand gegenüber einer reinen Graustufendarstellung. Deshalb werden die PFM-Bilder im Rahmen dieser Dissertation in einer Farbskala blau (negatives Signal) - weiß (Null) - rot (positives Signal) dargestellt.

Es gibt darüber hinaus noch einige Besonderheiten dieser Messungen. Zum einen können bei den benutzten Proben (5 % magnesiumdotiertes CLN der Dicke 0,3 mm, siehe Abschnitt 3.3) relativ hohe Modulationsspannungen im Bereich einiger Volt (rms bzw. Effektivwert) angelegt werden, ohne die Domänenstruktur in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle merklich zu verändern. Zum anderen ist ein Rückkontakt auf der Probenunterseite nicht unbedingt erforderlich, da bei diesen Probendicken die Feldverteilung davon kaum noch beeinflusst wird[34].

Schließlich kommt es auch bei *z-cut*-$LiNbO_3$ zur Ausbildung von Lateralkräften. Diese sind auf die unmittelbare Nachbarschaft der Domänengrenzen beschränkt und führen zu Torsion und Wölbung. Als Ursache wurde die Wechselwirkung der Spitze mit der Lateralkomponente des elektrostatischen Feldes der Oberflächenladungen[35] ermittelt. Für diesen Effekt wurde der Name „Laterale elektrostatische Kraftmikroskopie“ (*Lateral Electrostatic Force Microscopy*, LEFM) vorgeschlagen [154, 162]. Die Konsequenz für die hier durchgeführten Messungen ist, dass es infolge des Wölbungseffektes zu einer unerwünschten Kontrastüberhöhung an den Domänengrenzen kommen kann. Diese tritt dort auf, wo die Domänenwand senkrecht zur Cantileverachse liegt, typischerweise also bei im Bild horizontal verlaufenden Domänengrenzen. Durch Justieren des Lichtzeigers auf den Punkt minimaler Wölbungsdetektion kann diese Störung deutlich reduziert werden.

[34] Die Grenze für eine Beeinflussung liegt bei einer Probendicke, die etwa dem 100fachen Spitzenradius entspricht [154].

[35] Intrinsische Oberflächenladungsdichte und Kompensationsladungsdichte.

2.4.2 Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (KPFM)

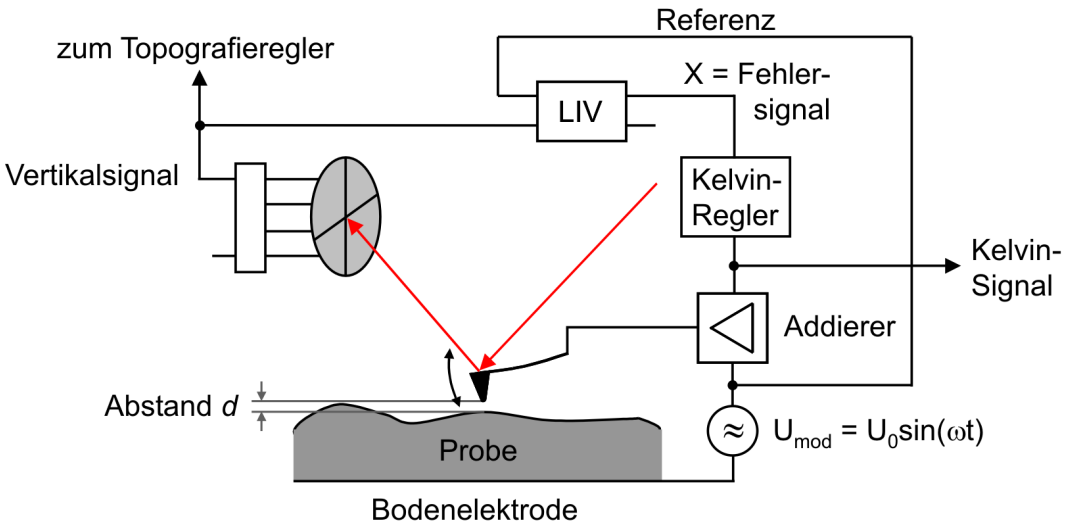

Abbildung 2.22: Prinzip des kraftsensitiven KPFM-Modus. Eine elektrische Modulationsspannung mit einer Frequenz unterhalb der mechanischen Resonanz des Cantilevers wird im dynamischen Modus an die Spitze angelegt. Die elektrostatische Wechselwirkung hat eine zusätzliche mechanische Schwingung des Cantilevers zur Folge, die mit einem Lock-In-Verstärker (LIV) im Vertikalkanal analysiert wird. Der X-Ausgang dient als Fehlersignal am Eingang des Kelvinreglers. Die von diesem ausgegebene Gleichspannung wird zur Modulationsspannung addiert. Dadurch wird die elektrostatische Wechselwirkung auf Null geregelt. Der Reglerausgang liefert das aufzuzeichnende Kelvinsignal (Kompensationspotential).

Die Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie *(Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM)*[36], ist eine Methode zur berührungsfreien Messung der elektrostatischen Potentialverteilung. Speziell bei der Abbildung metallischer Oberflächen enthält dieses Potential auch einen Beitrag von der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Spitze. Die Analogie zu makroskopischen Experimenten von Lord Kelvin im 19. Jahrhundert mit Kondensatorplatten aus verschiedenen Materialen gab dabei dem Verfahren seinen Namen [8]. Zudem existiert die eng verwandte Methode der makroskopische Kelvin-Sonde zur berührungsfreien Potentialmessung, welche insbesondere die Messung der Oberflächen-Photospannung ermöglicht [166]. Neben dem aus der Austrittsarbeitsdifferenz resultierenden Materialkontrast und der Photospannung sind mit der lokal auflösenden KPFM-Methode allerdings auch Potentialverteilungen abbildbar, die sich z. B. durch das Anlegen einer externen Spannung an ein zweidimensionales Leiternetzwerk auf der Probenoberfläche ergeben.

[36] Auch bekannt als *Scanning Surface Potential Microscopy* (SSPM).

Charakteristisch für die Methode ist die Kompensation der elektrostatischen Kraft auf die Spitze durch das Anlegen einer passenden Gleichspannung an den Cantilever im dynamischen Modus. Dabei befindet sich die Spitze in einem mittleren Abstand d von der Probenoberfläche (siehe Abb. 2.22). Durch punktweises Aufzeichnen dieser lokal variierenden Kompensationsspannung setzt sich das Kelvin-Bild zusammen. Die Ermittlung der Kompensationsspannung erfolgt dabei durch einen weiteren Regelkreis unter Verwendung einer Modulationstechnik, bei welcher zusätzlich noch eine kleine Wechselspannung mit einer Frequenz unterhalb der freien Cantileverresonanz an die Spitze angelegt wird. Bei der einfachsten Variante, der sogenannten kraftsensitiven Kelvin-Methode, wird die mechanische Antwort des Cantilevers auf die Modulation aus dem Vertikalsignal der Photodiode mittels Lock-In-Technik extrahiert, wobei die Modulationsspannung als Referenz dient. Es kann gezeigt werden, dass diese mechanische Antwort verschwindet, wenn die korrekte Kompensations-Gleichspannung angelegt wird [8]. Daher wird das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers als Fehlersignal am Eingang des Kelvin-Reglers verwendet (siehe Abb. 2.22).

Bei kommerziellen Rasterkraftmikroskopen wird dabei oftmals eine Zeile der Topografie im Tapping-Modus gemessen, dann die Spitze um eine definierte Distanz zurückgezogen (einige 10 nm), die Zeile entsprechend der vorher aufgenommenen Topografie nachgefahren und erst in diesem zweiten Durchgang die Kelvin-Regelung aktiviert. Da die elektrostatische Kraft im Vergleich zur Austauschwechselwirkung (Pauli-Prinzip), welche die Oberfläche definiert, verhältnismäßig langreichweitig ist, können damit Topografieartefakte im Kelvin-Bild vermieden werden. Allerdings reduziert sich dadurch die Ortsauflösung des Kelvin-Bildes. Dieses Verfahren ist unter den Bezeichnungen *double pass* oder *lift mode* bekannt geworden[37].

Aufgrund der langen Reichweite der elektrostatischen Kraft im Gegensatz zur Topografie kommt es allerdings nicht nur am vorderen Spitzenende zu einer Wechselwirkung. Vielmehr sind daran auch der Spitzensockel und der Cantilever selbst beteiligt, was bei der kraftsensitiven Kelvin-Methode zu Artefakten führen kann. Diese Probleme können durch Verwendung der kraftgradientensensitiven Kelvin-Methode reduziert werden. Der Gradient der elektrostatischen Kraft klingt dabei mit zunehmender Entfernung schneller ab, wodurch eine stärkere Lokalisierung der Wechselwirkung an der vorderen Spitze erfolgt. Technisch ist dieses Verfahren allerdings relativ anspruchsvoll, da Mischfre-

[37] Die verbreitete EFM-Methode *(Electrostatic Force Microscopy)*, welche die mechanische Antwort des Cantilevers bei der Modulationsfrequenz ohne Regelung direkt als Messinformation verwertet, nutzt häufig ebenfalls eine *lift mode*-Strategie.

quenzen aus der Cantileverresonanzfrequenz und der Modulationsfrequenz detektiert werden müssen. Häufig wird es in Verbindung mit dem echten Nichtkontaktmodus eingesetzt. Zum Erreichen der optimalen Ortsauflösung wird in diesen Fällen kein *lift mode* eingesetzt [8].

Kelvin-Messungen auf Ferroelektrika

Die Möglichkeit, ferroelektrische Domänen mit der Kelvin-Methode abzubilden, ist bereits in Unterabschnitt 2.2.4 erwähnt worden. Wegen der starken Abhängigkeit von den Abschirmbedingungen scheint es jedoch eher gerechtfertigt, KPFM in diesem Zusammenhang als Werkzeug zum Studium eben dieser Abschirmungsverhältnisse zu verstehen und PFM als Referenzmethode zur Domänenabbildung und -zuordnung einzusetzen. So zeigten sich beispielsweise bei Messungen im Vakuum deutliche Veränderungen im Kelvin-Domänenkontrast auf $BaTiO_3$- und PZT-Oberflächen in Abhängigkeit von der Menge adsorbierter CO_2-Moleküle [117].

Untersuchungen auf CLN unter Umgebungsbedingungen zeigten eine starke Abhängigkeit des Kontrasts von der Vorbehandlung der Probe, somit also von der speziellen Ausbildung der externen Abschirmung. Auf der mit Trimethylchlorosilan passivierten Oberfläche einer 0,5 mm dicken CLN-Probe zeigte sich ein c^+/c^--Domänenkontrast von 0,6 V mit höherem Potential auf den c^--Domänen in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen aus [24] für vollständig extern abgeschirmte ferroelektrische Oberflächen. Auf einer mit Flusssäure angeätzen Probe wie auch auf Aceton/Methanol-gereingten Proben zeigte sich zwischen den Domänenflächen kein messbarer Kontrast. Allerdings trat an den Domänengrenzen ein abweichendes Oberflächenpotential auf (Domänenwandkontrast). Die Reproduzierbarkeit dieser Resultate erwies sich jedoch als mangelhaft, so ist z. B. an ähnlich behandelten Proben (Lösemittelreinigung) einmal ein höheres und einmal ein niedrigeres Potential an den Wänden gemessen worden. Begründet wurde dies mit Instabilitäten der externen Abschirmung, insbesondere nahe der Domänenwände [23].

Beim Erwärmen einer 800 nm dicken SLN-Probe unter Vakuumbedingungen bis auf 120 °C und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur zeigten sich Domänenflächenkontraste im Bereich einiger 100 mV, die auf den pyroelektrischen Effekt in Verbindung mit der externen Abschirmung zurückgehen. Der Initialzustand bei Raumtemperatur zeigte dabei lediglich ca. 2 mV Kontrast, was auf vollständige externe Abschirmung zurückgeführt wurde. Nach einem Heizzyklus verschob sich die Temperatur, bei der gleiche Domänenpotentiale auftraten, auf etwa 100 °C. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass einige Ab-

schirmladungen durch das Heizen die Oberfläche verlassen hatten, so dass nun bei einer höheren Temperatur und damit aufgrund des pyroelektrischen Effekts kleineren Spontanpolarisation der vollständig abgeschirmte Zustand erreicht wurde. Bei weiteren Heiz- oder Kühlvorgängen zeigte sich eine reproduzierbare Kontrastumkehr bei dieser Temperatur. Dies entspricht den Erwartungen aus dem pyroelektrischen Effekt und einer konstanten Abschirmladungsdichte, wonach sich unterhalb der Kontrastinversionstemperatur ein unterabgeschirmter und darüber ein überabgeschirmter Zustand einstellen sollte (siehe Unterabschnitt 2.1.2) [167]. Allerdings ist an dieser Studie überraschend, dass der vollständig abgeschirmte Zustand stets mit einer fast völligen Abwesenheit des Potentialkontrastes einherging. Nach [24] sollte auch dann noch ein Potentialunterschied feststellbar sein, wenngleich dieser im über- oder unterabgeschirmten Fall auch deutlich größer ausfällt. Allerdings kann aus den Messungen in [167] direkt geschlussfolgert werden, dass auch beim Heizen von $LiNbO_3$ im Vakuum ($p = 10^{-6}\,\mathrm{mbar}$) ein großer Teil der externen Abschirmladungen an die Oberfläche gebunden bleibt.

3 Experimentelle Techniken und Messaufbauten

3.1 Rasterkraftmikroskope

3.1.1 Topometrix Explorer

Die Konstruktion des *Topometrix Explorers (Topometrix Corp.)* erlaubt den Einsatz auf beliebigen Probenoberflächen, da hier der *x,y*-Scanner die Spitze mitsamt der optischen Ausleseeinheit bewegt und die Probe ruht. Sämtliche AFM-Funktionalitäten sind in einem portablen Messkopf integriert. Zudem wurden in der Vergangenheit an diesem Messsystem durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe eine Reihe von eigenen Modifikationen durchgeführt, wie z. B. der direkte analoge Zugang zu den Photodioden-Signalen und die Ergänzung von A/D-Wandlern zur Aufzeichnung weiterer Messsignale. Es werden Scans im Kontakt- sowie Tapping-Modus bei einem maximalen Scanbereich von $100\times 100\times 10\,\mu\mathrm{m}^3$ unterstützt.

Zur Aufnahme von PFM-Bildern wurden zusätzlich externe Lock-In-Verstärker (Stanford SR-830) eingesetzt, deren Sensitivität Anregungsfrequenzen weit unterhalb der Kontaktresonanz ermöglichen. Typischerweise wurden hier zur Abbildung der Domänen in $LiNbO_3$ Frequenzen von $8-20\,\mathrm{kHz}$ eingesetzt, wobei nur der vertikale *(out-of-plane)* Kanal ausgewertet werden muss. Die hohe Koerzitivfeldstärke erlaubt die Nutzung relativ hoher Anregungsamplituden von $2-5\,\mathrm{V_{rms}}$ ohne messbare Veränderung der Domänenstruktur. Dabei betrug die Phasenverschiebung des Piezoresponse-Signals bezüglich der Anregung maximal ca. 30°, so dass im X-Kanal alle wesentlichen Informationen vorliegen und durch Korrektur der Phasenverschiebung (entweder während der Messung oder nachträglich durch Verrechnung der Datensätze) kein merklicher Gewinn im Signal/Rausch-Verhältnis mehr möglich ist. Allerdings ist das X-Signal, wie in Unterabschnitt 2.4.1 beschrieben, mit einem Hintergrund behaftet und muss nachträglich durch Analyse des

Histogramms bezüglich der Peakpositionen der c^-- und c^+-Domänen zentriert werden.

Unter Verwendung eines ebenfalls im Umfeld der Arbeitsgruppe konstruierten PI-Reglermoduls sind mit dem Topometrix-AFM auch KPFM-Messungen möglich. Allerdings kam hier nur die einfache kraftsensitive Detektion zum Einsatz (siehe Unterabschnitt 2.4.2). Dabei wurde im Tapping-Modus eine zusätzliche Wechselspannung von ca. $0{,}2-0{,}5\,\mathrm{V}$ bei einer typischen Frequenz von $20\,\mathrm{kHz}$ an die Spitze angelegt und analog zur PFM-Methode die mechanische Antwort im vertikalen Kanal mittels Lock-In-Technik analysiert. Das X-Signal diente anschließend als Eingangsgröße des Reglers, welcher durch Variation des zusätzlichen Gleichspannungsoffsets der Spitzenspannung das Eingangssignal auf Null regelt. Der Gleichspannungsanteil bildet schließlich die aufzuzeichnende Information für die Kelvin-Bilder. Im Gegensatz zu vielen anderen AFM-Systemen erfolgt die Kelvin-Messung hier simultan mit der Topografie und nicht in einem zweiten Durchgang mit zurückgezogener Spitze *(lift mode)*.
Als Sensoren wurden an diesem Gerät eingesetzt:

- *BudgetSensors* „ElectriMulti75-G“ (Silizium), mittlere Abmessungen des Cantilevers $225\times28\times3\,\mu\mathrm{m}^3$, freie Resonanzfrequenz $60-90\,\mathrm{kHz}$, Spitzenradius $< 25\,\mathrm{nm}$, Federkonstante $1-7\,\mathrm{N/m}$, Chrom-Platin-beschichtete Spitze

- *Nanosensors* „PPP-NLCPt (Point Probe Plus Non-Contact/Tapping Mode - Long Cantilever)“ (Silizium), mittlere Abmessungen des Cantilevers $225\times38\times7\,\mu\mathrm{m}^3$, freie Resonanzfrequenz $146-236\,\mathrm{kHz}$, Federkonstante $21-98\,\mathrm{N/m}$, $25\,\mathrm{nm}$ dicke Chrom-Platin-Iridium-beschichtete Spitze (Radius vor Beschichtung $< 10\,\mathrm{nm}$)

Die übliche Zuordnung sieht vor, die Spitzen mit der höheren Federkonstante für den Tapping-Modus bzw. KPFM und diejenigen mit der niedrigeren Federkonstante für den Kontaktmodus bzw. PFM einzusetzen. Allerdings zeigte sich praktisch, dass beide Spitzentypen für beide Messmodi verwendbar waren.

3.1.2 Aist-NT Smart SPM 1000

Bei diesem Rasterkraftmikroskop wird in klassischer Weise die Probe mit dem Scanner bewegt. Dieser ist durch eine spezielle Konstruktion mit gegenläufigen Aktoren driftarm ausgelegt und erlaubt hohe Scangeschwindigkeiten. Der maximale Scanbereich liegt hier bei $100\times100\times15\,\mu\mathrm{m}^3$. In der bisherigen Ausführung werden Kontakt- und Tapping-Modus unterstützt. Dabei erfolgt die

Justage der Position von Spitze und Photodiode für die optische Detektion wie auch die Suche der Cantileverresonanzfrequenz automatisiert. Sämtliche Spezialmodi wie PFM, KPFM oder CAFM sind über Softwaremodule realisiert und nutzen die vom Hersteller vorgegebenen Signalverarbeitungswege. Für die Zwecke dieser Dissertation wurde dieses Gerät hauptsächlich für Topografiemessungen bei kleinen Scanbereichen, ergänzende PFM-Aufnahmen und Leitfähigkeitsmessungen eingesetzt.

Um im PFM-Signal einen ausreichenden Signal/Rausch-Abstand zu gewährleisten, musste in der Nähe der Kontaktresonanz angeregt werden. Dennoch waren auch hier relativ hohe Anregungsamplituden um $5\,\mathrm{V_{rms}}$ erforderlich. Durch Einstellung eines Phasenversatzes kann erreicht werden, dass fast die vollständige Piezoantwort in einem der als Bilder aufgezeichneten Kanäle des Lock-In-Verstärkers (X oder Y) zu liegen kommt. Da in Resonanznähe ein Kontrastwechsel stattfindet, war eine eindeutige Zuordnung des Kontrastes zu c^-- oder c^+-Domänen nur mit Vorinformationen möglich. Die auch hier auftretenden Hintergrundeffekte wurden wiederum durch Rezentrierung des Histogramms ausgeglichen. Bedeutsam war an diesem Gerät außerdem die Möglichkeit, den Laserfokus auf dem Cantilever manuell zu versetzen, da bei der automatischen Positionierung fast immer starke *Buckling*-Effekte auftraten.

Eine wesentliche Aufwertung erfuhr das System durch die Installation eines empfindlichen Stromverstärkers mit einem rms-Rauschniveau von 50 fA, wobei Ströme ab 200 fA sinnvoll aufgelöst werden können. Da das AFM auch den optischen Zugang zur Probe ermöglicht, können damit lokale Strommessungen (CAFM) unter Beleuchtung durchgeführt werden. In Verbindung mit den Versuchen zur ferroelektrischen Lithografie ist hier kürzerwelliges UV von Bedeutung, daher kamen als Lichtquellen mehrere fasergekoppelte UV-LEDs *Sandhouse Design, LLC* im Bereich $250-300\,\mathrm{nm}$ zum Einsatz. Auf eine Kombination mit der für die Abscheideversuche benutzten Lichtquelle (Hochdruck-Quecksilberlampe, siehe Abschnitt 3.4) wurde verzichtet, da aufgrund des Betriebs am Wechselstromnetz elektrisch und/oder optisch ein starkes Brummsignal in den Stromverstärker einkoppelt.
Als Sensoren wurden an diesem Gerät eingesetzt:

- *Phoenix Nano Technologies* „C1APt“ (Silizium), mittlere Abmessungen des Cantilevers $350 \times 35 \times 1\,\mu\mathrm{m}^3$, freie Resonanzfrequenz $7-14\,\mathrm{kHz}$, Spitzenradius $30-50\,\mathrm{nm}$, Federkonstante $0{,}01-0{,}08\,\mathrm{N/m}$, Platin-Beschichtung der Spitze

- *Phoenix Nano Technologies* „N1A“ (Silizium), mittlere Abmessungen des

Cantilevers $130 \times 35 \times 2\,\mu m^3$, freie Resonanzfrequenz $115 - 190\,kHz$, Spitzenradius $10 - 25\,nm$, Federkonstante $2{,}6 - 9{,}8\,N/m$, Spitze unbeschichtet

- *Phoenix Nano Technologies* „N1B“ (Silizium), mittlere Abmessungen des Cantilevers $100 \times 35 \times 2\,\mu m^3$, freie Resonanzfrequenz $190 - 325\,kHz$, Spitzenradius $10 - 25\,nm$, Federkonstante $5{,}6 - 22{,}3\,N/m$, Spitze unbeschichtet

- *Nanosensors* „PPP-NLCPt (Point Probe Plus Non-Contact/Tapping Mode - Long Cantilever)“ (Silizium), mittlere Abmessungen des Cantilevers $225 \times 38 \times 7\,\mu m^3$, freie Resonanzfrequenz $146 - 236\,kHz$, Federkonstante $21 - 98\,N/m$, $25\,nm$ dicke Chrom-Platin-Iridium-beschichtete Spitze (Radius vor Beschichtung $< 10\,nm$)

Dabei eigneten sich die sehr weichen Cantilever C1Pt ausschließlich für den Kontaktmodus, insbesondere für Leitfähigkeitmessungen (CAFM). Die für den Tapping-Modus vorgesehenen härteren Cantilever konnten bei Bedarf auch für den Kontaktmodus/PFM eingesetzt werden. Die Abwesenheit einer Metallbeschichtung bei den Typen N1A und N1B erwies sich dabei auf $LiNbO_3$ nicht als problematisch. Nach [108] ist allerdings in diesem Fall eine reduzierte Auflösung zu erwarten.

3.2 Optische Mikroskope

3.2.1 Jenaval

Als Standardinstrument zur schnellen großflächigen Analyse der Domänenstrukturierungs- oder Abscheideergebnisse kam ein optisches Mikroskop *Jenaval* des *VEB Carl Zeiss Jena* mit diversen Objektiven ($3{,}2\times - 100\times$) mit Xenon-Höchstdrucklampe und angeschlossener Kamera zum Einsatz. Sowohl Durchlicht- als auch Auflichtbeleuchtung werden unterstützt. Die höchste (beugungsbegrenzte) Auflösung wurde durch Verwendung von Immersionsöl und des $100\times$-Objektivs (NA = 1,30) erreicht. Allerdings kann eine für spätere AFM-Untersuchungen vorgesehene Probe vorher nicht in Immersionsöl eingebracht werden, da sich dieses nicht ohne Zerstörung der abgeschiedenen Struktur entfernen lässt.

Es war allerdings möglich, im Durchlicht-Dunkelfeldmodus ohne Immersionsöl unter Verwendung der Objektive von $10 - 40$facher Vergrößerung bei numerischen Aperturen bis 0,65 (vorgegeben durch den Dunkelfeldkondensor)

Strukturen auf der Probenoberfläche kontrastreich abzubilden, deren Abmessungen bereits unter der Beugungsgrenze lagen. Selbstverständlich wurde deren Bild auf die beugungsbegrenzte Größe aufgebläht. Nichtsdestotrotz ist bereits die Information über das Vorhandensein einer Struktur an sich von Wert, auch wenn keine Auflösung der Details mehr möglich ist. Allerdings ist auch dieser nicht mehr auflösenden Streukontrast-Abbildung von Nanoobjekten im Fernfeld eine Grenze gesetzt. So überwiegt beispielsweise für einzelne Goldpartikel (in Immersionsöl) unterhalb von 20 nm Partikelgröße der Absorptionsden Streuquerschnitt [142]. Folglich wäre es unangebracht, aus dem Nichtvorhandensein eines Dunkelfeldkontrastes auf das Nichtvorhandensein einer Nanostruktur zu schließen. Hier können erst höher auflösende Verfahren wie die Rasterkraftmikroskopie Aufschluss gewähren.

Abbildungen der Domänenstruktur wurden im Hellfeld bei Durchlichtbeleuchtung vorgenommen, wobei sich der elektrooptische Kontrast ohne externes Feld (siehe Unterabschnitt 2.2.4) als besonders geeignet erwies. Trotz der auf einige µm begrenzten Auflösung erwies sich die damit mögliche schnelle optische Groborientierung als unverzichtbar.

3.2.2 Axiovert 135

Zur UV-unterstützten Domänenstrukturierung (siehe Abschnitte 2.2.3 und 4.1) und zur konfokalen Abbildung fluoreszierender Molekülschichten wurde ein optisches Inversmikroskop *Axiovert 135 TV* der *Carl Zeiss AG* eingesetzt. Konventionelle Mikroskopbilder können dabei mit einer angeschlossenen Videokamera aufgezeichnet werden, was sich insbesondere für das Überwachen von UV-induzierten Polungsvorgängen unter Ausnutzung der Spannungsdoppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern als vorteilhaft erwies. Diese Methode liefert bei frisch gepolten Domänen sehr kontrastreiche Bilder. Als UV-Quelle wurde ein Helium-Cadmium-Laser des Herstellers *Kimmon Koha Co., Ltd.* (Modell IK3301R-G) mit einer Emissionswellenlänge von 325 nm bei einer Ausgangsleistung von 30,5 mW benutzt. Die Polungsspannung wurde durch einen Hochspannungsverstärker des Lieferanten *hivolt.de* (Modell AMT-20B10-LC(230V)) mit bipolarer Ausgangsspannung bis zu ±20 kV und maximalem Ausgangsstrom bis zu ±10 mA bei einem Verstärkungsfaktor von 2000 bereitgestellt. Die Fokussierung erfolgte durch ein 15×- (NA = 0,3) oder 20×-Objektiv (NA = 0,65). Dabei handelte es sich um ältere Apochromaten des *VEB Carl Zeiss Jena*, welche bei 325 nm noch eine ausreichende Transmission erlauben.

Gemäß der in Unterabschnitt 2.2.3 zu den optischen Domänenstrukturierungsverfahren eingeführten Klassifikation befindet man sich damit im Parameterbereich 1, d. h. bei Photonenenergien unterhalb der Bandlücke, verhältnismäßig geringen Intensitäten und einem zusätzlichen externen Feld. Charakteristisch für den hier umgesetzten Aufbau ist die sequentielle Herangehensweise mit einem einzelnen Laserfokus. Der Kristall wird beidseitig großflächig mit Flüssigkeiten kontaktiert (Reinstwasser mit einem geringen Zusatz an Natriumchlorid), über welche die Polungsspannung angelegt wird (siehe Abb. 3.1). Weitere Einzelheiten der Umsetzung dieses Verfahrens finden sich in der Diplomarbeit des Verfassers [72]. Ergänzt wurde der damalige Aufbau durch die Möglichkeit der Ansteuerung des Scantischs mittels eines Lithografieprogramms zur automatischen Strukturierung von Domänen entsprechend den in der Lithografiedatei gespeicherten Spezifikationen.

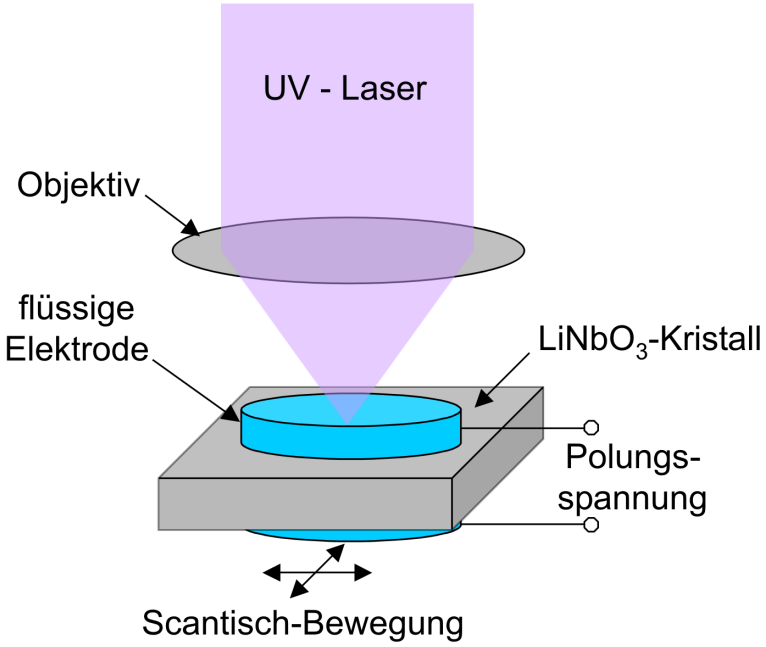

Abbildung 3.1: Prinzip der UV-unterstützten Polung mit fokussiertem Laserlicht.

Da das Hauptaugenmerk späterer Untersuchungen auf der domänensensitiven Oberflächenchemie lag, wurden nach den ersten grundlegenden Versuchen weniger aufwendige Methoden zur Erzeugung von Domänenmustern bevorzugt. So können ohne Beleuchtung quasi-zufällige Muster durch Abschalten der Polungsspannung zu einem geeigneten Zeitpunkt erhalten werden. Auch ist es möglich, nur einseitig eine Wasserkontaktierung vorzunehmen und auf die andere Seite einen Draht aufzusetzen. Entsprechend der Feldverteilung kommt es dann ausgehend vom Drahtaufsetzpunkt zu einem steuerbaren Domänenwachstum.

Für die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie kam der am Mikroskop installierte Piezo-Scantisch (Scanbereich $80 \times 100 \times 10\,\mu m^3$) zur Anwendung. Da ausschließlich Strukturen mit nanoskaligen Höhen auf der ebenen $LiNbO_3$-Oberfläche untersucht wurden, war bei hinreichend genauer horizontaler Ausrichtung des Substrats keine Steuerung in z-Richtung erforderlich. Zur Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YVO_4[1]-Laser bei 532 nm benutzt (*Diode Pumped Green CrystaLaser*, Ausgangsleistung 7 mW), welcher nach Abschwächung mit diversen Graufiltern durch ein 60×-Objektiv (NA = 1,40 in Öl) von unten auf die kopfüber montierte Probe fokussiert wurde. Die Verwendung von Immersionsöl schließt auch hier nachfolgende AFM-Untersuchungen aus. Zudem zeigte sich, dass die Molekülstrukturen im Öl nicht über mehrere Stunden stabil waren. Aus diesen Gründen wurden Fluoreszenzbilder auch an Luft aufgenommen.

Das von der Probe durch das Objektiv zurückgestreute Licht wird zunächst über einen dichroitischen Strahlteiler geführt, welcher im Detektionspfad, d. h. in Transmission, die längeren Wellenlängen des Fluoreszenzlichts gegenüber der Anregungswellenlänge bevorzugt. Anschließend erfolgt die Fokussierung auf den Eintrittsspalt des Spektrometers. Zusätzlich ist noch eine weitere Dämpfung der Anregungswellenlänge nötig, um ein Übersprechen auf den Fluoreszenzkanal zu vermeiden. Hierzu kamen zwei Kantenfilter *Schott OG5* (IAPP-Code F0346) mit je 1,2 mm Dicke hintereinander zum Einsatz[2]. Die Resttransmission bei 532 nm (0,1 %) ermöglicht dabei ein simultanes Aufzeichnen der Fluoreszenz und der Rückreflexion bzw. Streuung und Absorption bei der Anregungswellenlänge. Die Detektion erfolgte mit einem Spektrometer 1681B von *Spex Industries* in Verbindung mit einem Peltier-gekühlten CCD-Detektor INSTASPEC IV von *Oriel*. Dieser nutzt 1024 Pixel, welche beim verwendeten Beugungsgitter den Wellenlängenbereich von ca. $400 - 800$ nm abdecken. Innerhalb dieses Bereiches können spektrale Kanäle als Pixelbereiche definiert werden, wobei die Summe der in den einzelnen Pixeln gezählten Impulse als Bildinformation aufgezeichnet wird. Die Integrationszeiten pro Messpunkt können in 25 ms-Schritten gewählt werden.

3.3 Probenmaterial

Das Standard-Probenmaterial für die experimentellen Arbeiten war kongruentes *z-cut* $LiNbO_3$ von *Yamaju Ceramics Co., Ltd.* mit 5,0 mol% Magnesi-

[1] Neodym-dotiertes Yttrium-Vanadat.

[2] Halbe Transmission bei 555 nm, Transmission > 80 % für $\lambda > 570$ nm.

umdotierung, bezogen auf den Kristall[3] (Mg:CLN). Diese Konzentration liegt bereits oberhalb des kritischen Wertes $[\mathrm{Mg}]_\mathrm{C}$ zur nachhaltigen Reduktion des optischen Schadens (4,5 − 4,9 mol%, siehe Unterabschnitt 2.2.2). Sämtliche Proben wurden aus demselben 3''-Wafer geschnitten und wiesen eine Dicke von 0,3 mm auf. Für Vergleichsversuche kam auch undotiertes CLN (*CrysTec GmbH*, Dicke 0,5 mm) und undotiertes NSLN (*Oxide Corp.*, Dicke 0,5 mm) zum Einsatz, was an der betreffenden Stelle kenntlich gemacht wird. Ansonsten sei im Folgenden stets das Standardmaterial gemeint. Einen Vergleich der spektralen Eigenschaften der drei Zusammensetzungen zeigt Abb. 3.2 (gemessen mit einem Spektrophotometer UV-3100 von *Shimadzu*). Unterhalb der Bandlücke ist dabei nach Bereinigung der nicht unbeträchtlichen Reflexionsverluste im Rahmen der Messgenauigkeit keine Absorption nachweisbar. Unter Verwendung eines Schwellwertes von $2\,\mathrm{mm}^{-1}$ für den Absorptionskoeffizienten zur Definition der Bandlücke liegt diese bei Mg:CLN und SLN bei $\lambda_{Gap} = 310\,\mathrm{nm}$ ($E_{Gap} = 4{,}0\,\mathrm{eV}$), für CLN bei $\lambda_{Gap} = 320\,\mathrm{nm}$ ($E_{Gap} = 3{,}9\,\mathrm{eV}$). Diese Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben (siehe Unterabschnitt 2.2.2).

In [38] wurden für das gleiche 5 %Mg:CLN-Material von *Yamaju*, allerdings an anderen Wafern, folgende Polungseigenschaften gemessen (bei 25 °C):

Erstpolungs-Koerzitivfeldstärke:	$E^1_{C,V}$	=	7,6 kV/mm
Vorwärts-Koerzitivfeldstärke:	$E_{C,V}$	=	6,5 kV/mm
Vorwärts-Nukleationsfeldstärke:	$E_{N,V}$	=	6,1 kV/mm
Rückwärts-Koerzitivfeldstärke:	$E_{C,R}$	=	−5,5 kV/mm

Die Koerzitivfeldstärke wurde dabei durch die Überschreitung eines Grenzwertes für den Polungsstrom (1 µA bei $65 - 68\,\mathrm{mm}^2$ kontaktierter Fläche) definiert, die Nukleationsfeldstärke durch die optische Beobachtung der Domänennukleation. Das Domänenwachstum während der Polung lief mit geringerer Geschwindigkeit und weniger ruckartig als bei undotiertem CLN ab. Quantitative Messungen der Intensitätsabhängigkeiten von Vorwärts-Koerzitiv- und Vorwärts-Nukleationsfeldstärke für $\lambda = 334\,\mathrm{nm}$ zeigten ein Sättigungsverhalten bei ca. 70 mW/cm² bzw. ca. 10 mW/cm², wobei für eine Probendicke von 0,5 mm Werte von ca. 3,2 kV/mm bzw. 2,2 kV/mm erreicht wurden (siehe [38]). Aufgrund dieser starken Reaktion auf das UV-Licht eignet sich dieses Material sehr gut zur UV-unterstützten Domänenstrukturierung im Parameterbereich 1 (siehe Unterabschnitt 2.2.3), d. h. mit UV-Photonenenergien unterhalb der Bandlücke.

[3] Andere Hersteller geben den Gehalt in der Schmelze an.

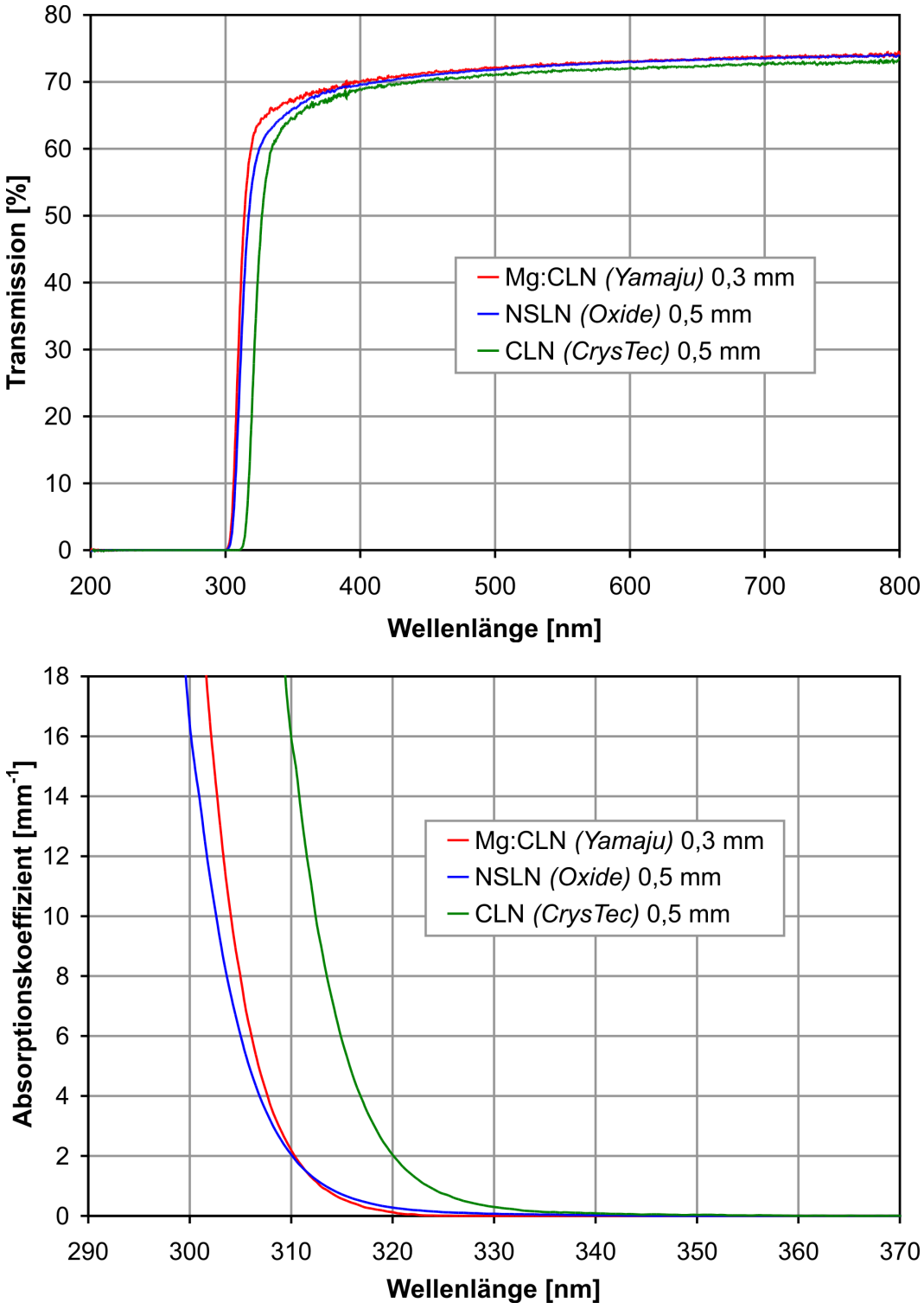

Abbildung 3.2: Oben: Spektren der externen Transmission für das Mg:CLN-Standardprobenmaterial sowie für undotiertes CLN und SLN zum Vergleich, unten: Ausschnitt aus den Spektren in der Nähe der Bandlücke, umgerechnet in Absorption nach Reflexionskorrektur.

Der vorhandene Wafer wurde beidseitig optisch poliert geliefert. Messungen der Topographie auf der sauberen Probenoberfläche vor den Abscheideexperimenten mit dem Topometrix-Rasterkraftmikroskop ergaben rms-Rauigkeiten von 0,17 nm über eine Fläche von $(8\,\mu\text{m})^2$ und 0,10 nm über $(1\,\mu\text{m})^2$ (siehe Abb. 3.3).

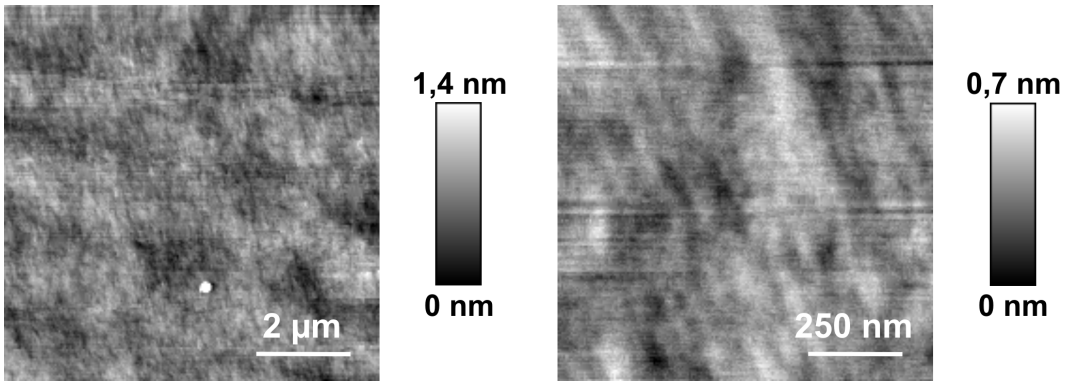

Abbildung 3.3: Topografie des *Yamaju*-Mg:CLN-Probenmaterials vor den Abscheideversuchen, gemessen im Kontaktmodus. Links: Scanbereich $(8\,\mu\text{m})^2$, rechts: Scanbereich $(1\,\mu\text{m})^2$.

3.4 Photochemische Abscheidung

Vor den Abscheidungsexperimenten wurden die Proben üblicherweise mit einem ethanolgetränkten fusselarmen Papiertuch (zur Reinigung optischer Geräte) abgewischt und anschließend für je ca. 20 min in Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Damit konnten auch bereits abgeschiedene Strukturen so gut wie restlos entfernt werden. Anschließend wurden die Proben (typische Abmessungen $6 \times 6 \times 0{,}3\,\text{mm}^3$) mit möglichst kleinen Stücken doppelseitigen Klebebandes auf einem PVC-Streifen befestigt. Dieser wurde anschließend in eine UV-transparente Küvette[4] mit der ionischen Lösung eingebracht. Auf diese Weise konnte eine zeitstabile Flüssigkeitsschicht mit reproduzierbarer Dicke (0,6 mm) vor der Probe präpariert werden. Küvette und Probenhalter wurden ebenfalls vor allen Versuchen gründlich im Ultraschallbad gereinigt. Zur Untersuchung temperaturabhängiger Effekte konnte die Küvette durch zwei Widerstände von unten geheizt werden. Eine Skizze dieses Versuchaufbaus zeigt Abb. 3.4. Nach der erfolgten Belichtung wurde die Probe für einige Sekunden in Reinstwasser getaucht und anschließend mit Stickstoff trockengeblasen.

[4]Quarzglas, externe Transmission (d. h. inklusive Reflexion) einer einzelnen Glasfläche zwischen 220 nm und 800 nm > 85 %, Innenabmessungen $10 \times 5\text{mm}^2$.

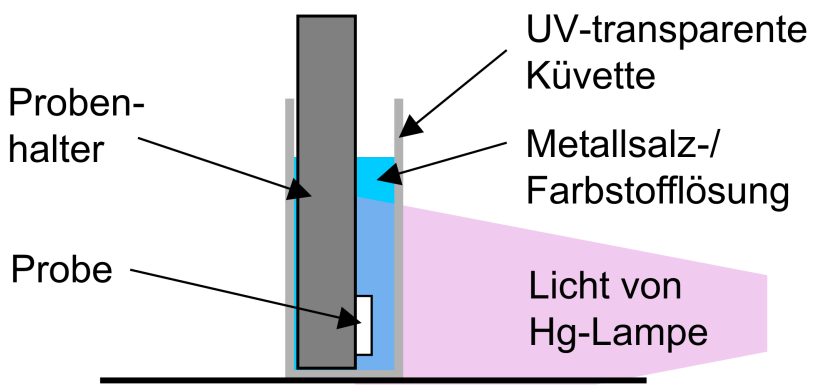

Abbildung 3.4: Schema des Versuchsaufbaus zur photochemischen Deposition.

In einigen Fällen wurde auch eine horizontale Präparation durchgeführt, wobei die Probe auf den Boden eines kleinen Plastikdeckels gelegt und mit der ionischen Lösung übertropft wurde. Dabei ändert sich jedoch die Flüssigkeitsmenge vor der Probe infolge von Verdunstung. Zudem muss die Lampe in waagrechter Stellung betrieben werden, um die Probe unter der Lösung von oben zu beleuchten. Dies erforderte eine zusätzliche Zwangsbelüftung im Lampengehäuse[5]. Auf diese spezielle Präparation wird bei ihrem Auftreten hingewiesen, ohne besondere Hinweise sei wiederum stets die Standard-Vorgehensweise vorausgesetzt.

Sämtliche Versuche wurden mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Abscheidelösungen wurden im Fall der anorganischen Salze durch Verdünnen von im Dunklen aufbewahrten Stammlösungen mit entionisiertem Wasser aus einer Reinstwasseranlage erstellt. Zum Herstellen der Stammlösungen wurden definierte Mengen von $AgNO_3$ *(Grüssing)*, $HAuCl_4$ *(Chempur)* und $Pt(NO_3)_2$ *(Chempur)* abgewogen und in Reinstwasser gelöst. Die Rhodamin-6G-Abscheidelösungen wurden durch Auflösen festen Rhodaminchlorids *(Radiant Dyes)* und anschließender Verdünnung für jede Versuchsreihe frisch bereitet und maximal einige Stunden verwendet, um Einflüsse durch mögliche chemische Zersetzungen auszuschließen. Für jeden Belichtungsvorgang wurde eine noch unbeleuchtete Teilmenge der betreffenden Lösung (typischerweise 0,3 ml) benutzt.

Wichtig ist außerdem, dass die ionischen Lösungen eine ausreichende Transmission auch im kürzerwelligen UV-Bereich aufweisen, um den Photonen oberhalb der Bandlücke ($\lambda_{Gap} = 310\,\mathrm{nm}$) in ausreichender Zahl das Erreichen der

[5] Auf ein mögliches Umlenken des Lampenlichtes mit einem Spiegel wurde wegen des Intensitätsverlusts im kürzerwelligen UV-Bereich verzichtet.

Probe zu ermöglichen. Dabei kann sich die UV-Transmission von derjenigen im optischen Bereich deutlich unterscheiden. Abb. 3.5 zeigt die ebenfalls mit dem Spektrophotometer UV-3100 gemessenen Absorptionsspektren für die anorganischen Salzlösungen. Für Rhodamin 6G finden sich entsprechende Daten in [168]. Die Transmission T der Lösung ergibt sich mit dem molaren Absorptionskoeffizienten α, der Konzentration c und der Dicke der durchstrahlten Schicht d aus dem *Lambert-Beer*schen Gesetz:

$$T = e^{-\alpha \cdot c \cdot d}$$

Damit können nach Festlegung einer Mindesttransmission Obergrenzen für die jeweiligen Lösungskonzentrationen bestimmt werden, um eine ausreichende UV-Einstrahlung auf die Probenoberfläche sicherzustellen. Tabelle 3.1 stellt diese Daten zusammen, wobei $\lambda = 300\,\mathrm{nm}$ als Bezugswellenlänge und $T_{min} = 1/e$ (36,8 %) gewählt wurden.

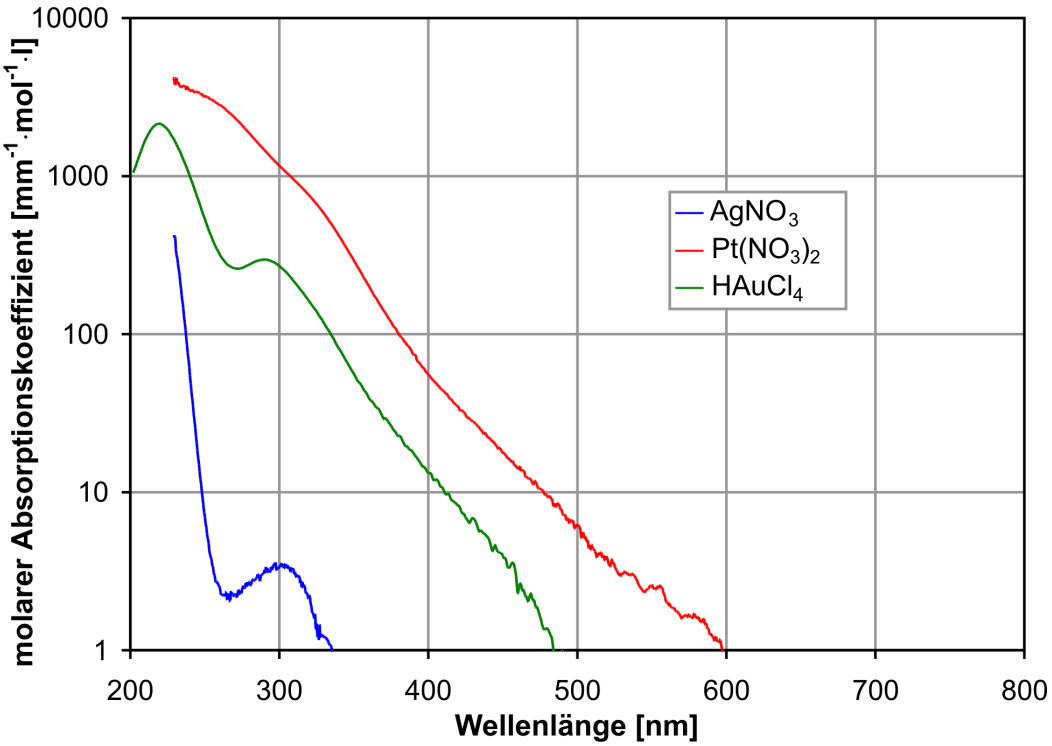

Abbildung 3.5: Absorptionsspektren der verwendeten wässrigen Lösungen anorganischer Edelmetallsalze. Aus diesen Spektren kann ermittelt werden, ab welcher Konzentration die jeweilige Salzlösung für das benötigte härtere UV-Licht stark absorbierend wird.

Als Lichtquelle kam üblicherweise eine 40 W-Quecksilber-Hochdrucklampe Hg/E 2 des *VEB Narva* zum Einsatz. Im Normalbetrieb nach der nötigen Aufwärmphase von einigen Minuten wurde mit einem Faserspektrometer

Stoff	molarer Absorptionskoeffizient in $mm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$ bei $\lambda = 300\,nm$	maximale Konzentration in mmol/l für $T > 1/e$ bei $d = 0{,}6\,mm$
$AgNO_3$	3,5	480
$HAuCl_4$	280	6,0
$Pt(NO_3)_2$	1300	1,3
Rhodamin 6G	1000 [168]	1,7

Tabelle 3.1: Maximale Konzentrationen der ionischen Lösungen zum Einhalten der Mindesttransmission.

HR4000CG-UV-NIR von *Ocean Optics, Inc.* das Emissionsspektrum aufgenommen, welches ausgeprägte Quecksilber-Linien zeigt (siehe Abb. 3.6). Zur Kalibrierung der spektralen Sensitivität des Spektrometers, vorgegeben durch das Ansprechverhalten des CCD-Detektors und der Beugungseffizienz des *Blaze*-Gitters, wurde eine Glühlampe bekannter Farbtemperatur eingesetzt. Allerdings musste für das kürzerwellige UV-Licht unterhalb von 350 nm extrapoliert werden, da dort die Glühlampe kaum noch emittiert.

Nach anfänglichen Testversuchen wurden die Proben alle im selben Abstand (12 mm) zum Lampengehäuse positioniert. An dieser Stelle wurde die Gesamtintensität der Lampe mit einem optischen Leistungsdichtemessgerät 1835-C mit Messkopf 818-UV von *Newport* bestimmt. In Verbindung mit dem zugehörigen Abschwächer ist die spektrale Empfindlichkeit im Bereich $250 - 750\,nm$ annähernd flach (Abweichungen maximal $\pm 20\,\%$, diese gleichen sich zudem teilweise aus), so dass auch für das vorliegende Multilinienspektrum ein verlässlicher Wert für die Gesamtintensität abgeleitet werden konnte. Dieser beträgt $I_{ges} = 12{,}3\,mW/cm^2$. Damit kann nun auch das Spektrum absolut kalibriert werden. Hieraus wiederum ergibt sich eine Intensität für Photonenenergien oberhalb der Bandlücke ($\lambda_{Gap} < 310\,nm$) von $I_{>Gap} = 1{,}6\,mW/cm^2$. Dieser Wert ist konsistent mit Differenzmessungen des Leistungsdichtemessgerätes in Verbindung mit Langpass-Kantenfiltern. Dennoch kann in Anbetracht der Kalibrierungsschwierigkeiten in diesem Wellenlängenbereich keine höhere Genauigkeit als $\pm 10\,\%$ für diesen Wert veranschlagt werden.

Üblicherweise wurde die Quecksilberlampe ungefiltert eingesetzt, was im weiteren wiederum den Standardfall ohne zusätzliche Erläuterungen bei den einzelnen Experimenten darstellen soll. Falls erforderlich, wurden Veränderungen des Spektrums durch diverse Glasfilter vorgenommen:

- Langpass-Kantenfilter *Schott WG335* (IAPP-Code F0754), Dicke 2 mm, halbe Transmission bei 330 nm, unterhalb von 315 nm $< 0{,}1\,\%$ zur Entfernung des kürzerwelligen UV-Lichts

- Langpass-Kantenfilter *Schott WG9* (IAPP-Code F0441), Dicke 1,3 mm, halbe Transmission bei 360 nm, unterhalb von 335 nm $< 0{,}1\,\%$ zur Entfernung des kürzerwelligen UV-Lichts

- UV-Bandpassfilter *Schott UG11* (IAPP-Code F0124), Dicke 2 mm, Durchlassbereich $260 - 385$ nm (Abfall auf 10 % des Transmissionsmaximums) bzw. $250 - 395$ nm (Abfall auf 0,1 % des Transmissionsmaximums), maximale Transmission 75 % bei 330 nm

Als alternative Lichtquelle wurde auch eine „UV-LED UVTOP2800-BL-TO39“ mit Kugellinse (Vertrieb durch *Roithner Lasertechnik GmbH*) benutzt, welche bei einer mittleren Wellenlänge von 285 nm mit einer vollen Halbwertsbreite von 10 nm emittiert. Die abgestrahlte Leistung liegt bei 250 µW, bei einem Durchmesser des Leuchtflecks von ca. 4 mm in der benutzten Entfernung ergibt sich daraus eine Intensität von etwa $2\,\mathrm{mW/cm^2}$.

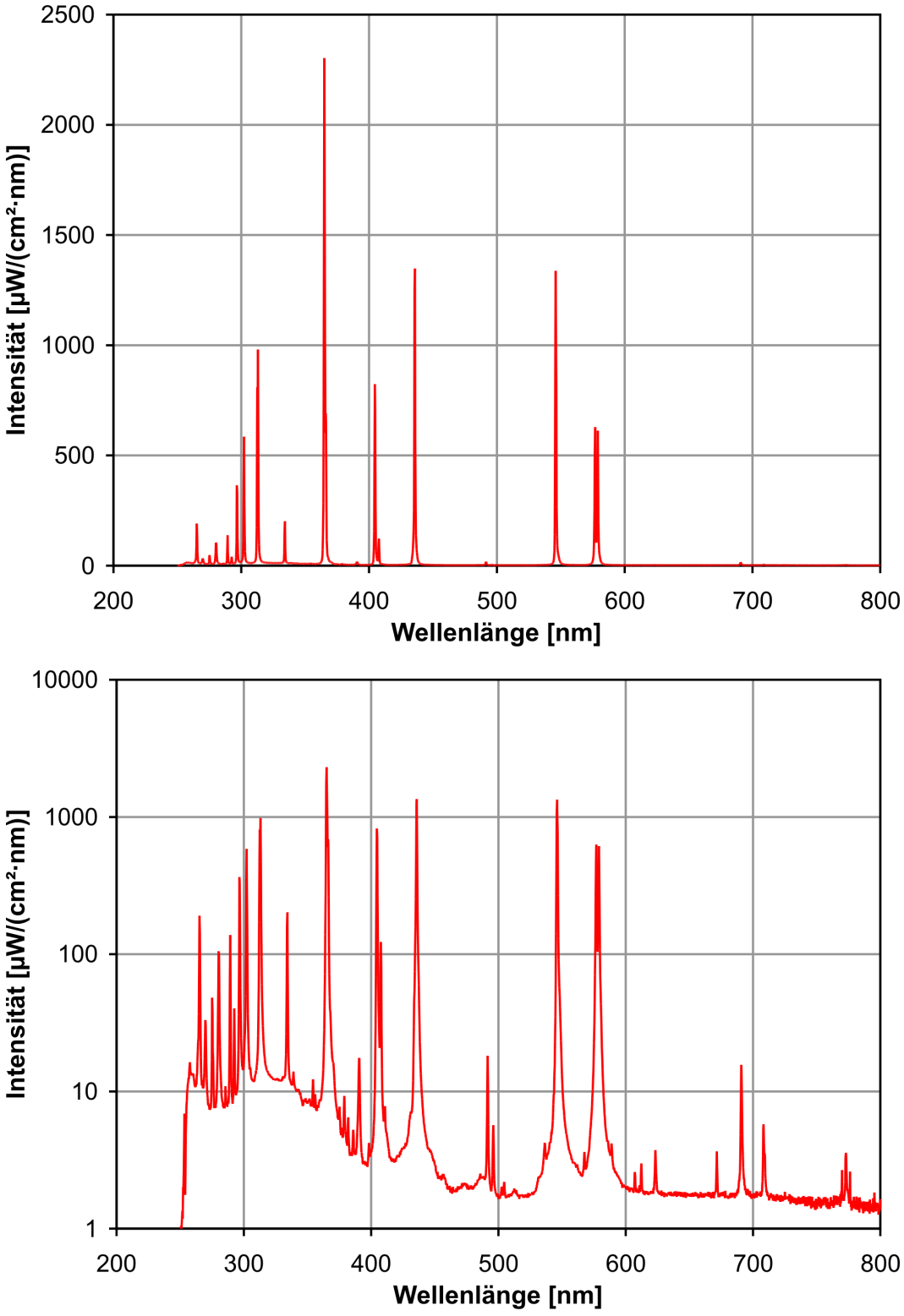

Abbildung 3.6: Gemessenes Emissionsspektrum der Hochdruck-Quecksilberdampflampe HgE/2 in linearer (oben) und logarithmischer Darstellung (unten). Die lineare Darstellung hebt den ausgeprägten Liniencharakter der Emission hervor, die logarithmische macht das deutlich schwächere Kontinuum zwischen den Linien deutlich.

4 Experimentelle Ergebnisse

4.1 UV-unterstützte Polung

In Übereinstimmung mit den bereits in [72] dargestellten Resultaten war es möglich, c^+-Oberflächendomänenstrukturen in der Umgebung des UV-Fokus ($\lambda = 325\,\mathrm{nm}$) unter gleichzeitigem Anlegen einer Spannung an die flüssigen Elektroden zu erzeugen. Dabei wurde eine Ansteuerung mit der Lithografie-Funktion des Axiovert-135-Messprogramms realisiert, wobei in den Parameterdateien Elemente wie Strecken und Kreise mit den entsprechenden Fahrgeschwindigkeiten vorgegeben werden können. Diese werden dann durch Bewegen der Probe im x,y-Scanbereich von $80 \times 100\,\mu\mathrm{m}^2$ relativ zum festen Laserfokus abgefahren, wodurch ein sequentielles „Domänenschreiben“ möglich wird. Für die Erstpolung, also das Erzeugen von c^+-Domänen auf der ursprünglichen $-z$-Seite, waren Spannungen um 620 V ausreichend. Die zugehörige Feldstärke entspricht dabei etwa 27 % der Erstpolungs-Koerzitivfeldstärke ohne UV-Beleuchtung. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen für die optische Domänenstrukturierung im Parameterbereich 1 (siehe Unterabschnitt 2.2.3) erfolgte die Nukleation also auch hier an der $-z$-Seite. Die die Probe erreichende Laserleistung lag bei 0,5 µW (Intensität etwa $40\,\mathrm{W/cm}^2$) unter Benutzung des Objektivs mit NA = 0,65 (siehe Unterabschnitt 3.2.2)[1]. Die Schreibgeschwindigkeit betrug etwa 5 µm/s. Eine Rückwirkung der Domänenstruktur auf die Topografie wurde nicht beobachtet (siehe Abb. 4.1).

PFM-Messungen auf der gegenüberliegenden Seite zeigten keine umgepolten Bereiche. Damit ist nachgewiesen, dass es sich bei den geschriebenen Struk-

[1] Da die Objektive nicht für die Benutzung im UV-Bereich ausgelegt waren, wäre die Annahme einer beugungsbegrenzten Fokusgröße wegen der zu erwartenden Abbildungsfehler ungerechtfertigt. Die in [72] angegebene Videokamera-Fokusgrößenmessung hat sich nachträglich als falsch erwiesen, da damit zusätzliche Plasmaemissionen im optischen Bereich aufgezeichnet wurden. Als brauchbarer Schätzwert wurde der doppelte beugungsbegrenzte Durchmesser angesetzt, mit $d_{beug} = 1{,}22 \cdot \lambda/\mathrm{NA}$ sind dies also 2,6 µm für das Objektiv mit NA = 0,3 und 1,2 µm für das Objektiv mit NA = 0,65. Die zugehörigen Kreisflächen bilden die Flächenreferenz für die Intensitätsangaben.

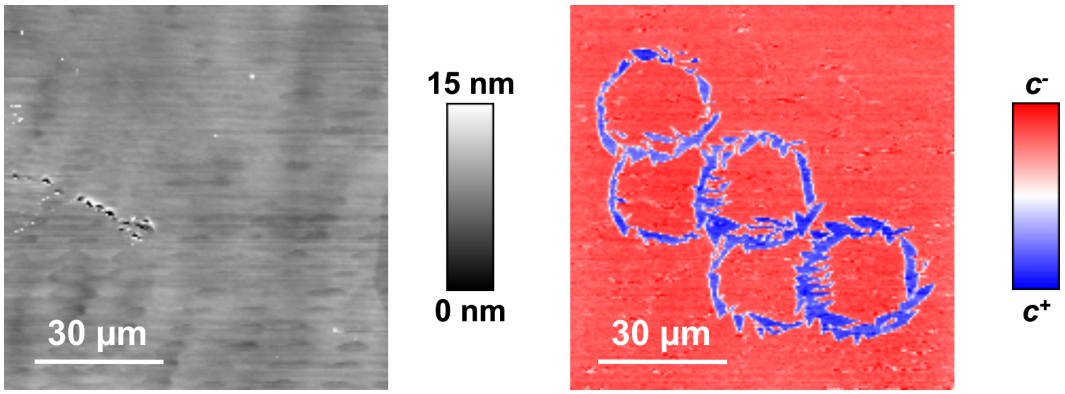

Abbildung 4.1: Ergebnis des programmgesteuerten Schreibens von c^+-Oberflächendomänen durch Erstpolung. Links: Kontaktmodus-Topografie, rechts: PFM.

turen tatsächlich um Oberflächendomänen handelte. Erst bei höheren angelegten Spannungen kam es zur Ausbildung von Volumendomänen. Zusätzlich gelang auch die Strukturierung von c^+-Domänen innerhalb einer großen c^--Domäne auf der ursprünglichen $+z$-Seite, also die lokale Rückwärtspolung. Hierfür waren Spannungen von $-530\,\mathrm{V}$ ausreichend, was etwa 32 % der Dunkel-Koerzitivfeldstärke für Rückwärtspolung entsprach. Die Nukleation erfolgte in diesem Fall an der ursprünglichen $+z$-Seite, allerdings innerhalb einer c^--Domäne. Es wurde hier wie auch im vorangegangenen Experiment auf die nukleierende Seite fokussiert. Auch in diesem Fall waren die geschriebenen Strukturen Oberflächendomänen. Die Laserleistung an der Probe betrug in diesem Fall etwa $8\,\mu\mathrm{W}$ (etwa $150\,\mathrm{W/cm^2}$) unter Benutzung des Objektivs mit NA = 0,3. Daraus kann aber nicht geschlussfolgert werden, dass die Rückwärtspolung höhere Leistungsdichten erfordern würde. Nach [38] befindet man sich bereits weit im Bereich der Sättigung der Nukleationsfeldreduktion (siehe Abschnitt 3.3). Die Einstellung der Leistung erfolgte bei den hier beschriebenen Versuchen nach dem visuellen Eindruck der Strukturierungsqualität im Mikroskop, wobei die Parameterkombinationen nicht notwendigerweise eindeutig bestimmt sein müssen. Eine Messung der Leistung erfolgte erst nach den Versuchen.

Die Auflösung dieses Domänenstrukturierungsverfahrens blieb allerdings hinter den Erwartungen zurück. So waren nach wie vor Einflüsse der trigonalen Kristallsymmetrie zu erkennen, was eine ungleichmäßige Strukturqualität insbesondere längs eines Kreises zur Folge hat. Besonders betroffen vom Domänenwachstum in unerwünschte Richtungen waren jene Strukturen, die mehrfach vom UV-Fokus belichtet wurden, d. h. sich überkreuzende Strukturen (siehe Abb. 4.1). Daher kann die Auflösung bzw. Genauigkeit dieser Methode nicht besser als $2\,\mu\mathrm{m}$ bis $7\,\mu\mathrm{m}$ eingeschätzt werden.

Ein überraschendes Resultat ergab sich, als das Schalten eines ausgefüllten Quadrates entlang eines sich spiralförmig nach innen verengenden Fokuspfades versucht wurde. Die anschließende PFM-Analyse zeigte, das sich während des Abrasterns des Spiralpfades eine selbstorganisierte Substruktur mit in Teilbereichen annähernd parallelen Domänenstreifen ausgebildet hatte (siehe Abbildung 4.2). Es fanden sich also innerhalb des Quadrates, dessen vollständiges Umschalten in den c^+-Zustand erwartet wurde, immer noch streifenförmige c^--Domänen. Dieses Experiment wurde als Vorwärtspolung durchgeführt (die c^+-Domänen befinden sich also auf der ursprünglichen $-z$-Seite), die angelegte Spannung betrug 600 V, die Schreibgeschwindigkeit 40 µm/s und die Laserleistung 0,5 µW bei Benutzung des NA = 0,3-Objektivs (Intensität etwa 9 $\mathrm{W/cm^2}$). PFM-Messungen auf der gegenüberliegenden Seite zeigten auch hier, dass es sich bei den c^+-Strukturen um Oberflächendomänen handelte. Die nächstinnere „Runde“ der Spirale wurde in einem Abstand von 1 µm zum Vorgänger gefahren, bei einem geschätzten Fokusdurchmesser von 2,6 µm kam es also hier praktisch an jeder Stelle zur Überlappung. In der Literatur wurde üblicherweise eine parallele Domänenstrukturierung, z. B. durch Beleuchtung mit einem Interferenzmuster, untersucht. Daher ist der Effekt der Wechselwirkung mit bereits gepolten Bereichen bzw. eine Selbstorganisation der Domänenform bei überlappender sequentieller Belichtung bisher nicht diskutiert worden.

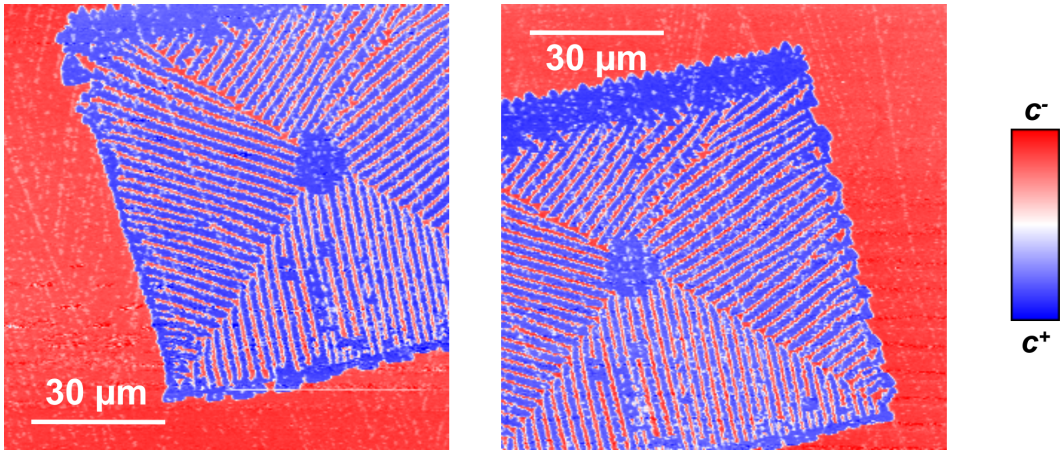

Abbildung 4.2: Ergebnis des programmgesteuerten Schreibens von c^+-Oberflächendomänen durch spiralartige Führung des UV-Fokus (Vorwärtspolung). Die PFM-Bilder zeigen die Bildung einer selbstorganisierten Substruktur. Die strukturierte Fläche war zu groß für ein einzelnes Bild, daher mussten zwei versetzte Bilder aufgenommen werden, um die gesamte Domänenstruktur abzubilden.

Um für die Versuche zur Oberflächenchemie Domänenstrukturen in undotiertem CLN bzw. NSLN zu erzeugen, wurde ebenfalls das UV-Verfahren erprobt. In Übereinstimmung mit bereits bekannten Resultaten (siehe Un-

terabschnitt 2.2.3) war der Einfluss des UV-Lichts auf undotiertes CLN nur sehr schwach ausgeprägt und ein sequentieller Schreibprozess nicht möglich. Das undotierte NSLN zeigte überhaupt keine messbare Reaktion auf die UV-Beleuchtung.

4.2 Photochemische Edelmetallabscheidung

Die domänenspezifische photochemische Reduktion von Metallionen zu elementarem Metall in wässrigen Salzlösungen wird durch eine Reihe von Prozessparametern beeinflusst. Diese sind im einzelnen:

- Art des abzuscheidenden Metalls und Gegenionen des Salzes
- Konzentration der Salzlösung
- Beleuchtungszeit
- Beleuchtungsintensität
- Beleuchtungsspektrum
- Temperatur der Salzlösung während der Reaktion

Aufgrund des großen Umfanges dieses Parameterraumes war es nicht möglich, diesen komplett systematisch zu untersuchen. Es fand daher eine Beschränkung auf Teilaspekte statt, die einerseits einen grundlegenden Erkenntnisgewinn über die Methode und/oder andererseits den Aufbau von funktionalen Strukturen ermöglichten. Es zeigte sich, dass wesentliche grundlegende Eigenschaften des Prozesses wie die starke Reaktivität der Domänengrenzen unabhängig vom abgeschiedenen Metall waren, so dass sich hier eine gemeinsame Darstellung und Diskussion anbietet.

4.2.1 Grundlegende Eigenschaften

Entsprechend der zu Beginn der Arbeiten bekannten Literaturquellen [22] wurden die ersten Versuche auch mit $AgNO_3$-Lösungen durchgeführt, wobei zunächst das volle Spektrum der Quecksilberlampe zur Beleuchtung benutzt wurde. Das Hauptresultat war auf dem 5 %-Mg-dotierten CLN-Standardmaterial eine dominante Abscheidung an den Domänengrenzen in Form von perlschnurartig angeordneten Silbernanopartikeln. Die auf diese Weise erhaltenen Strukturen wurden mit optischer und Rasterkraftmikroskopie untersucht. Versuche

zur Abbildung im Rasterelektronenmikroskop waren aufgrund von Aufladungseffekten des hochisolierenden Substrats nicht erfolgreich.

Die Ergebnisse der ersten Versuche zur Silberabscheidung zeigt Abb. 4.3. Diese AFM-Bilder wurden im Tapping-Modus aufgenommen. Bei Scans im Kontaktmodus wurde eine Verschiebung der Metallpartikel an den Rand des Scanbereiches beobachtet. Die Bindung an die Substratoberfläche ist also nicht sehr stark, was im übrigen auch die Möglichkeit zur Entfernung der Strukturen durch Abwischen und Ultraschallreinigung, somit also die Wiederverwendbarkeit der domänenstrukturierten Substrate, ermöglicht. Zum Abscheiden der Strukturen in Abb. 4.3 (links) wurde eine Konzentration von 10 mmol/l bei einer Belichtungszeit von 25 min bei Raumtemperatur benutzt. Die Beleuchtungsintensität lag etwa bei der Hälfte des Wertes an der Standardposition, da die Probe hier weiter von der Lampe entfernt positioniert wurde. Die Domänenstruktur ist dabei dieselbe wie in Abb. 4.1 (rechts) als PFM-Bild dargestellt. Neben der Dekoration der Domänenwände mit Silberpartikeln um 150 nm Höhe sind einige relativ große Metallpartikel sichtbar. Deren Positionen korrelieren mit Oberflächendefekten bzw. Kratzern, die bereits in der Topografie vor der Abscheidung sichtbar waren (siehe Abb. 4.1 (links)).

Die Untersuchung der Silberstrukturen an den Domänenwänden im optischen Mikroskop zeigte im Dunkelfeldmodus mitunter einige unterschiedlich farbig aufleuchtende Partikel. Dieser Effekt ist durch Oberflächenplasmonenresonanzen bedingt und abhängig von der Partikelgröße [142]. Aus dem Auftreten solcher Einzelpartikelresonanzen kann geschlussfolgert werden, dass nicht alle Silberpartikel einen ohmschen Kontakt miteinander bilden, die drahtartigen Strukturen also nicht durchgehend leitfähig sind. Bei längeren Belichtungszeiten (einige Stunden) erschienen die c^+-Domänen in der optischen Transmission etwas dunkler, was auf die flächige Abscheidung eines Silberfilms im Bereich von 5 nm Dicke hinweist. Allerdings blieb die Domänenwanddekoration stets der dominierende Effekt.

Abb. 4.3 (rechts) zeigt das Abscheidungsresultat auf einer „natürlichen“, also nicht UV-geschriebenen Domäne (Parameter: 1 mol/l, etwa 75 % der Standardintensität, 45 min, 40 °C). Hier wurde also gegenüber Abb. 4.3 (links) die 100fache Konzentration (etwa das Doppelte des Grenzwertes aus Abschnitt 3.4) eingesetzt, wobei nur noch etwa 13 % des Lichtes oberhalb der Bandlücke die Salzlösung durchdrangen. Die mittlere Höhe der Partikel entlang der Domänenwand liegt bei 45 nm, die volle Halbwertsbreite bei etwa 120 nm. In dieser Breite ist allerdings auch die Verbreiterung durch den endlichen Spitzenradius mit enthalten. Die gegenüber der Raumtemperatur erhöhte Prozesstemperatur hatte keine messbaren Auswirkungen auf das Depositionsergebnis.

Einige wesentliche Charakteristika des Prozesses, die auch für alle Folgeexperimente mit anderen Salzen ihre Gültigkeit behalten sollten, zeigten sich bereits in diesen ersten Versuchen. So war kein Unterschied der Silberabscheidung zwischen Oberflächen- und Volumendomänen (siehe Unterabschnitt 2.2.3) feststellbar. Ebenso spielte es keine Rolle, ob die Domänen durch UV-induzierte Polung oder durch „natürliche“ Nukleation entstanden waren. Auf der lampenabgewandten Seite der Probe wurde keine Abscheidung beobachtet. Eine externe Spannung bis 200 V zwischen einer Metallelektrode auf der lampenabgewandten Seite und der Salzlösung auf der lampenzugewandten Seite beeinflusste den Abscheidungsprozess nicht, d. h. die rückseitig kontaktierten Volumendomänen verhielten sich bezüglich der Abscheidung genauso wie unkontaktierte Domänen. Eine Blockierung der Photonen oberhalb der Bandlücke mit einem Kantenfilter „WG335“ (siehe Abschnitt 3.4) bei sonst gleicher Prozessführung hatte zur Folge, dass keine domänen- oder domänenwandspezifische Abscheidung mehr nachweisbar war[2]. Die Entfernung des sichtbaren Lichtes mit einem UV-Bandpass „UG11“ hatte ebenfalls Auswirkungen auf das Ergebnis. So waren mit dem Filter die Partikel an den Domänengrenzen deutlich kleiner. Dies weist auf eine Beteiligung autokatalytischer Prozesse beim Partikelwachstum hin, d. h. das sichtbare Licht führt zu weiterem Wachstum schon vorhandener Partikel, ohne vom Ferroelektrikum beeinflusst zu werden [142].

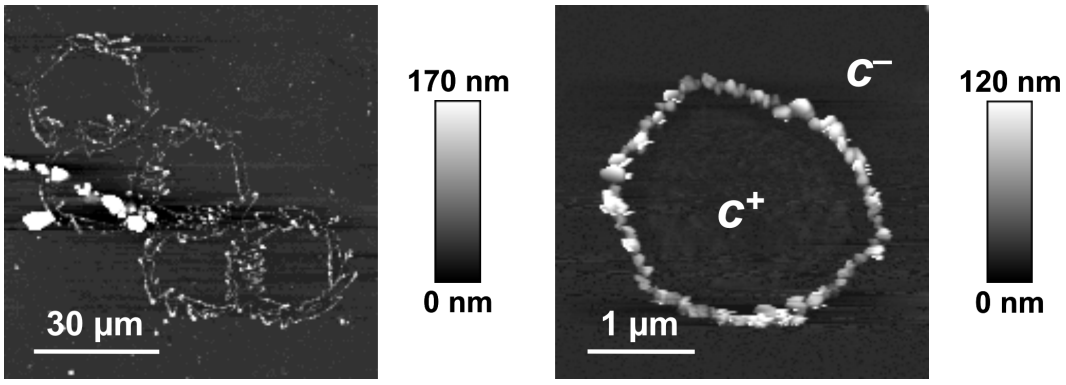

Abbildung 4.3: Links: Silberabscheidung auf den geschriebenen c^+-Oberflächendomänen (siehe Abb. 4.1), rechts: Höher aufgelöste Aufnahme der Abscheidung auf einer natürlich gewachsenen c^+-Domäne.

[2]Nach jedem Versuch fanden sich allerdings auch stochastisch verteilte Metallpartikel auf der Probenoberfläche, die vermutlich durch photochemisches Wachstum innerhalb der Lösung entstanden waren und nachträglich auf die Oberfläche gelangten.

4.2.2 Abhängigkeit von Stöchiometrie und Dotierung des $LiNbO_3$

Zur Ermittlung des Einflusses der Substratzusammensetzung auf die Reaktivität der $LiNbO_3$-Oberfläche wurden drei unterschiedliche Proben (Mg:CLN-Standardmaterial, CLN undotiert, NSLN undotiert) simultan in derselben Küvette und Salzlösung belichtet (0,5 mmol/l $AgNO_3$, 40 min, Raumtemperatur). Das Ergebnis der nachfolgenden optischen Untersuchung zeigt Abb. 4.4.

Auf der rechten Seite sind dabei die vorher strukturierten Domänen im elektrooptischen Kontrast durch das interne Feld sichtbar. Erwartungsgemäß ist dieser Kontrast beim undotierten CLN am stärksten, da dieses das höchste interne Feld besitzt (siehe Unterabschnitt 2.2.3). Die linke Seite zeigt das Depositionsresultat auf der lampenzugewandten Seite. Wie ersichtlich, kommt es nur auf dem Mg:CLN-Material zu einer ausgeprägten Domänenwanddekoration. Ein schwacher Flächenkontrast ist allerdings auf allen Proben zu erkennen. Dies ist verwunderlich, da die in [22, 23] gezeigten Resultate auf undotiertem Material (sowohl CLN als auch NSLN) erzielt worden sind. Allerdings ist denkbar, dass Unterschiede im Emissionsspektrum der benutzten Lichtquellen (Quecksilber-Niederducklampe gegenüber Quecksilber-Hochdrucklampe) einen Einfluss auf das Ergebnis haben. So ist beispielsweise bei der hier benutzten Hochdrucklampe die Emission bei $\lambda = 254\,\mathrm{nm}$ nicht dominant.

4.2.3 Einfluss von Konzentration und Belichtungszeit

Die Verwendung von $HAuCl_4$ und $Pt(NO_3)_2$ anstelle von $AgNO_3$ zeigte zwar grundsätzlich gleiches Verhalten, im Detail waren jedoch Unterschiede zu beobachten. So erschienen die drahtartigen Silberstrukturen grundsätzlich „rauer“ mit stark streuenden Partikelformen und -durchmessern. Zudem war bei der Verwendung von $AgNO_3$ stets eine verhältnismäßig große Menge an stochastisch verteilten Partikeln auf der Oberfläche zu beobachten. Daher wurden im Hinblick auf mögliche Anwendungen weitere Untersuchungen an Platin- und Goldstrukturen durchgeführt, die dafür vielversprechender erschienen. Die höchste Qualität im Hinblick auf einen Aufbau von Nanodrähten wurde bei der Abscheidung von Platin aus $Pt(NO_3)_2$ beobachtet. In diesem Fall waren nur relativ wenige stochastische Partikel auf der Oberfläche vorhanden, und eine domänen*flächen*spezifische Deposition spielte im Vergleich zur Domänenwanddekoration keine Rolle. Es ist bekannt, dass Platin eine geringere Oberflächenenergie als Silber besitzt und infolgedessen kleinere Partikel bilden kann [169].

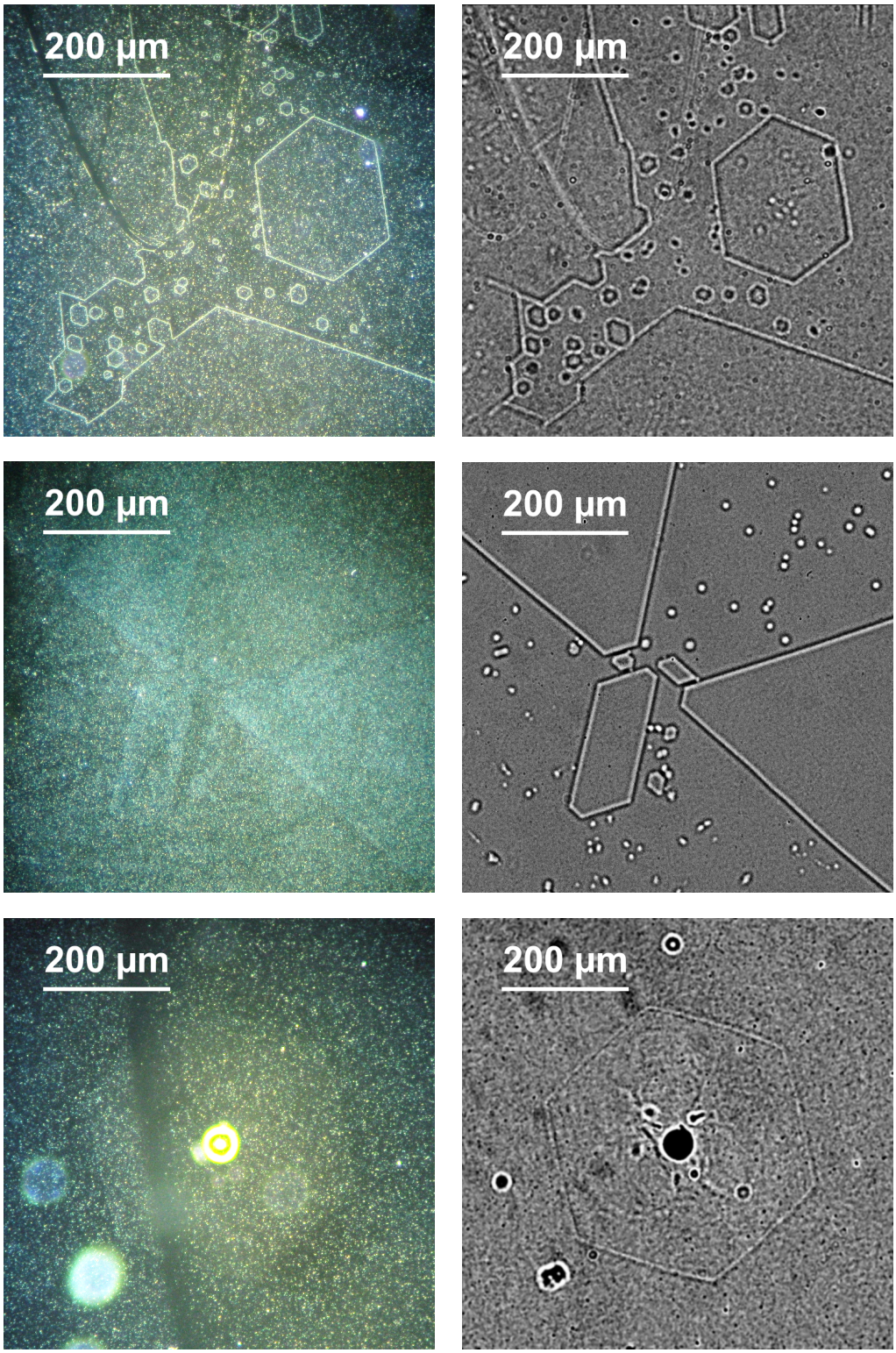

Abbildung 4.4: Vergleich der Silberabscheidung auf $LiNbO_3$-Substraten unterschiedlicher Zusammensetzung. Oben: Mg:CLN (Standardmaterial), Mitte: undotiertes CLN, unten: undotiertes NSLN. Links: Dunkelfeld-Mikroskopie fokussiert auf lampenzugewandte Probenseite, rechts: Elektrooptischer Domänenkontrast ohne externes Feld.

Platindrähte

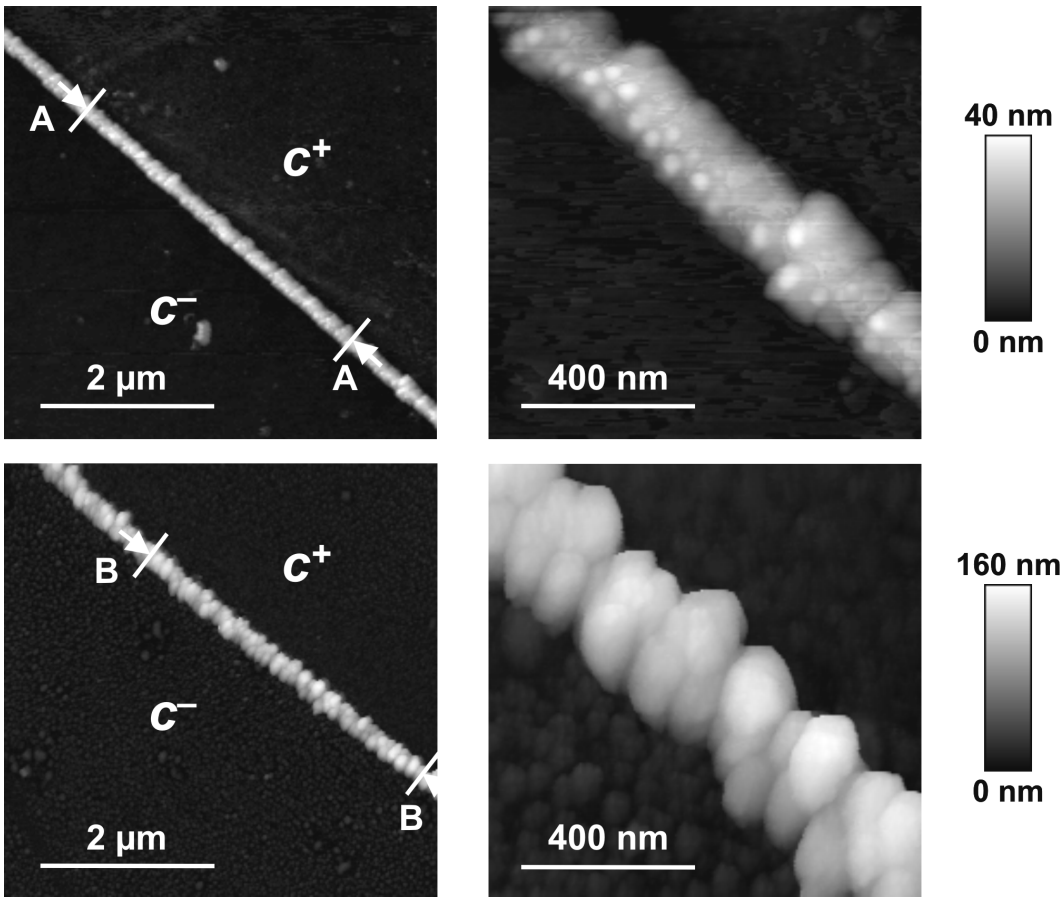

Abbildung 4.5: Vergleich der Morphologien von Platindrähten, abgeschieden während unterschiedlich langer Belichtungszeiten. Oben: 5 min, unten: 90 min, links: Übersichtsbilder mit Markierungen für Auswertung, rechts: Ausschnitte in höherer Auflösung.

Typische Resultate der Platinabscheidung entlang einer gradlinigen Grenze zwischen großflächigen Domänen zeigt Abb. 4.5 für eine Konzentration von 0,5 mmol/l $Pt(NO_3)_2$ und Belichtungszeiten von 5min (oben) und 90 min (unten)[3]. Wie ersichtlich, sind die einzelnen Partikel bereits zu klar abgegrenzten Drahtstrukturen mit Querschnitten im sub-µm-Bereich zusammengewachsen. Der Vergleich mit AFM-Bildern an anderen Positionen der Drähte zeigte, dass sich deren Morphologie über mehrere 10 µm bis auf statistische Schwankungen nicht ändert.

Für eine detailliertere Analyse wurden jeweils zwei 4 µm lange Drahtsegmente ausgewählt. Das Ergebnis zeigt Abb. 4.6. Dabei ist der Höhenverlauf der

[3]Die längere Belichtung wurde bei einer Temperatur von 40 °C durchgeführt, die kürzere bei Raumtemperatur. Allerdings zeigte sich auch hier kein wesentlicher Einfluss dieses Temperaturunterschieds auf das Ergebnis, der über die typische Exemplarstreuung der einzelnen Belichtungsdurchgänge hinausging.

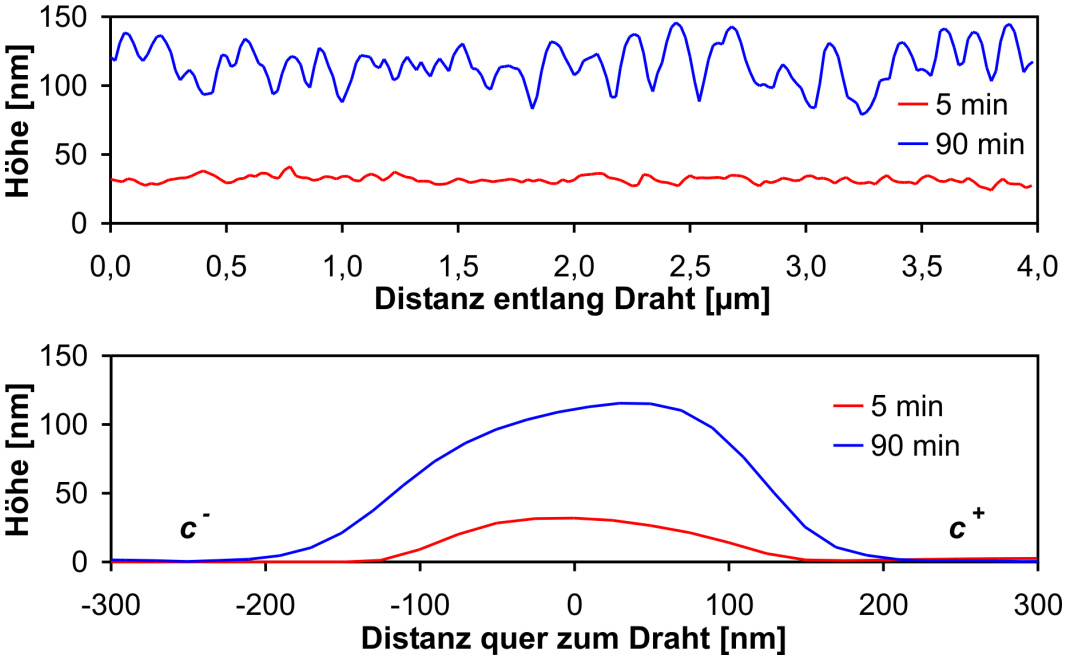

Abbildung 4.6: Auswertung der topografischen Daten der Platindrähte. Oben: Höhenprofil entlang der Kammlinie, unten: über 4 µm gemittelter Querschnitt.

„Kammlinie“ des Drahtes sowie der über die volle Länge von 4 µm gemittelte Querschnitt gezeigt. Die mittlere Höhe der Drähte liegt demnach bei 32 nm (5 min) und 115 nm (90 min), die vollen Breiten auf halber Höhe bei 175 nm (5 min) und 235 nm (90 min). Wie aus Abb. 4.6 (oben) ersichtlich, konnten keine Lücken (Höhe 0) entlang der Drähte nachgewiesen werden. Die ersichtlichen Asymmetrien der gemittelten Querschnitte weisen für die zwei Versuche in unterschiedliche Richtungen und sind damit wahrscheinlich nur statistische Effekte. Das Aspektverhältnis (Höhe/Breite) liegt bei 0,18 (5 min) und 0,49 (90 min), nimmt also mit der Belichtungszeit zu. Schätzt man den Querschnitt als Produkt von mittlerer Höhe und voller Halbwertsbreite ab, so besteht zwischen den beiden Querschnitten ein Verhältnis von etwa 4,8. Dies liegt deutlich unter dem Verhältnis der Belichtungszeiten (18), so dass eine nichtlineare Abhängigkeit der abgeschiedenen Metallmenge von der Zeit anzunehmen ist.

Allerdings zeigen sich an diesen Strukturen bereits deutlich die Verlässlichkeitsgrenzen von AFM-Messungen. So ist zweifelhaft, ob die Spitze aufgrund ihrer Form mögliche Lücken überhaupt detektieren hätte können. Ebenso sind die lateralen Abmessungen durch den endlichen Spitzenradius und die Flankensteilheit des Spitzensockels beeinflusst, d. h. in Wirklichkeit wahrscheinlich einige 10 nm geringer. Dementsprechend sind die angegebenen Werte für das Aspektverhältnis als Untergrenzen zu betrachten. Ergänzende Messungen im Rasterelektronenmikroskop waren wegen der elektrischen Aufladung der Substrate nicht erfolgreich.

Anfangsstadien der Goldabscheidung

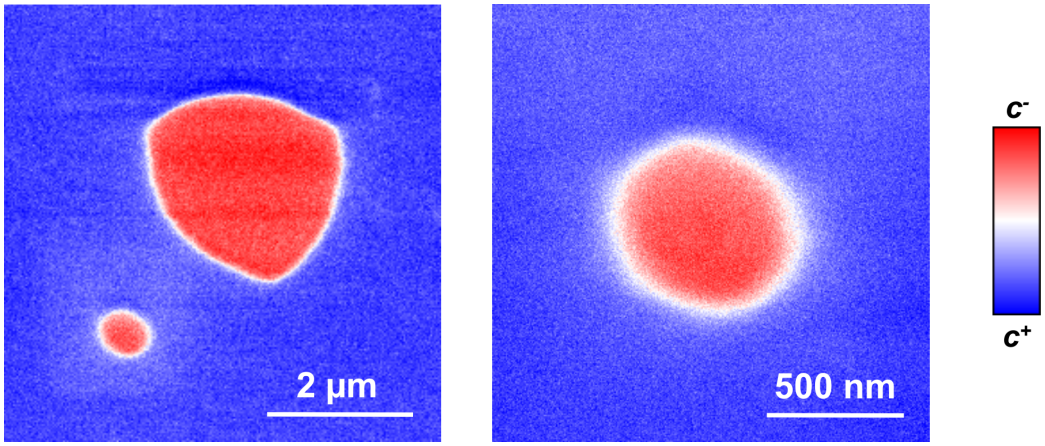

Abbildung 4.7: PFM-Bilder auf der gereinigten Probenfläche mit der Teststruktur für die Untersuchungen zum Anfangsstadium der Goldpartikelabscheidung. Das rechte Bild zeigt eine höher aufgelöste Aufnahme der kleineren Domäne aus dem linken Bild.

Von großem Interesse für das Verständnis der photochemischen Reaktion sind Untersuchungen zu einem frühen Stadium der Partikelnukleation. Da die bisherigen Experimente bereits bei Belichtungszeiten von wenigen Minuten einander berührende Partikel zeigten, war es folglich nötig, die Belichtungszeit nun auf einige Sekunden zu reduzieren. Die Versuche hierzu wurden mit $HAuCl_4$ durchgeführt, d. h. es wurden Goldpartikel abgeschieden. Der Grund für diesen Wechsel des Materials war die Absicht, eine spätere Funktionalisierung dieser Partikel mit Thiolmolekülen durchzuführen, wobei die Bindung dieser Moleküle an Gold besonders stark ist.

Für die Untersuchung des Anfangsstadiums der Abscheidung wurde eine Struktur aus zwei „natürlich“ gewachsenen Volumendomänen verschiedener Größe auf der ursprünglichen $+z$-Seite ausgewählt (PFM-Bilder siehe Abb. 4.7). Hierbei wurden stets auch zusätzliche Detailscans an der kleineren Domäne durchgeführt. Durch PFM-Untersuchungen vor und nach den Versuchen wurde sichergestellt, dass es im Rahmen der Messgenauigkeit (ca. 50 nm) zu keinerlei Veränderung der Domänen gekommen war. Die Polung lag bereits einige Monate zurück, so dass transiente Effekte (siehe Unterabschnitt 4.4.2) nicht auftraten. Für die Abscheidung auf solchen Proben war kein Unterschied zwischen den Kristallseiten feststellbar. Zwischen den einzelnen Präparationen wurden die Proben gründlich gereinigt, so dass die Abscheidung jeweils aus dem gleichen Ausgangszustand stattfinden konnte.

Zusätzlich zur Belichtungszeit wurde auch die Konzentration der Salzlösung variiert. Sämtliche Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

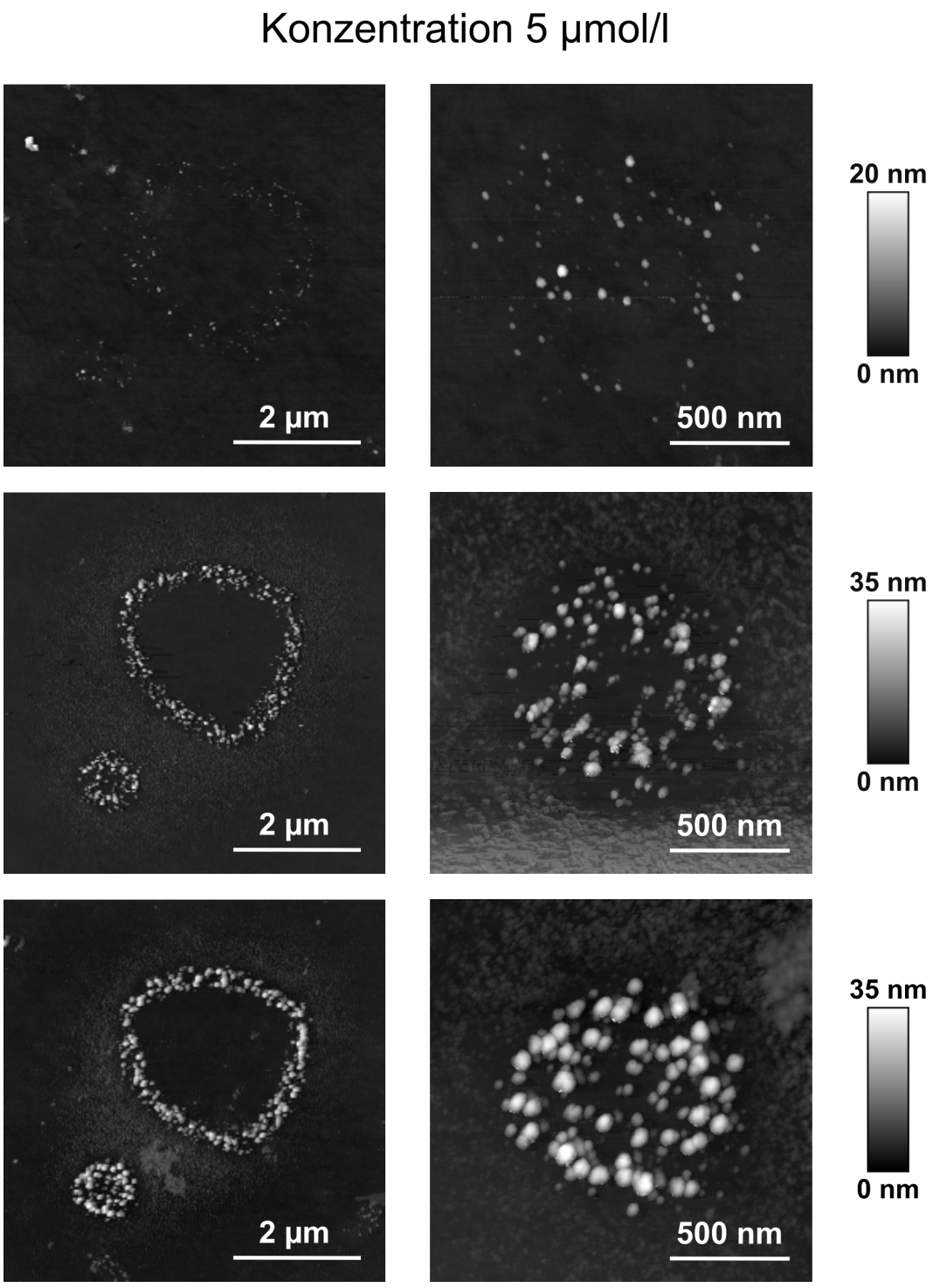

Abbildung 4.8: Anfangsstadium der Goldabscheidung: Konzentration 5 µmol/l, Belichtungszeit 15 s (oben), 60 s (Mitte), 240 s (unten).

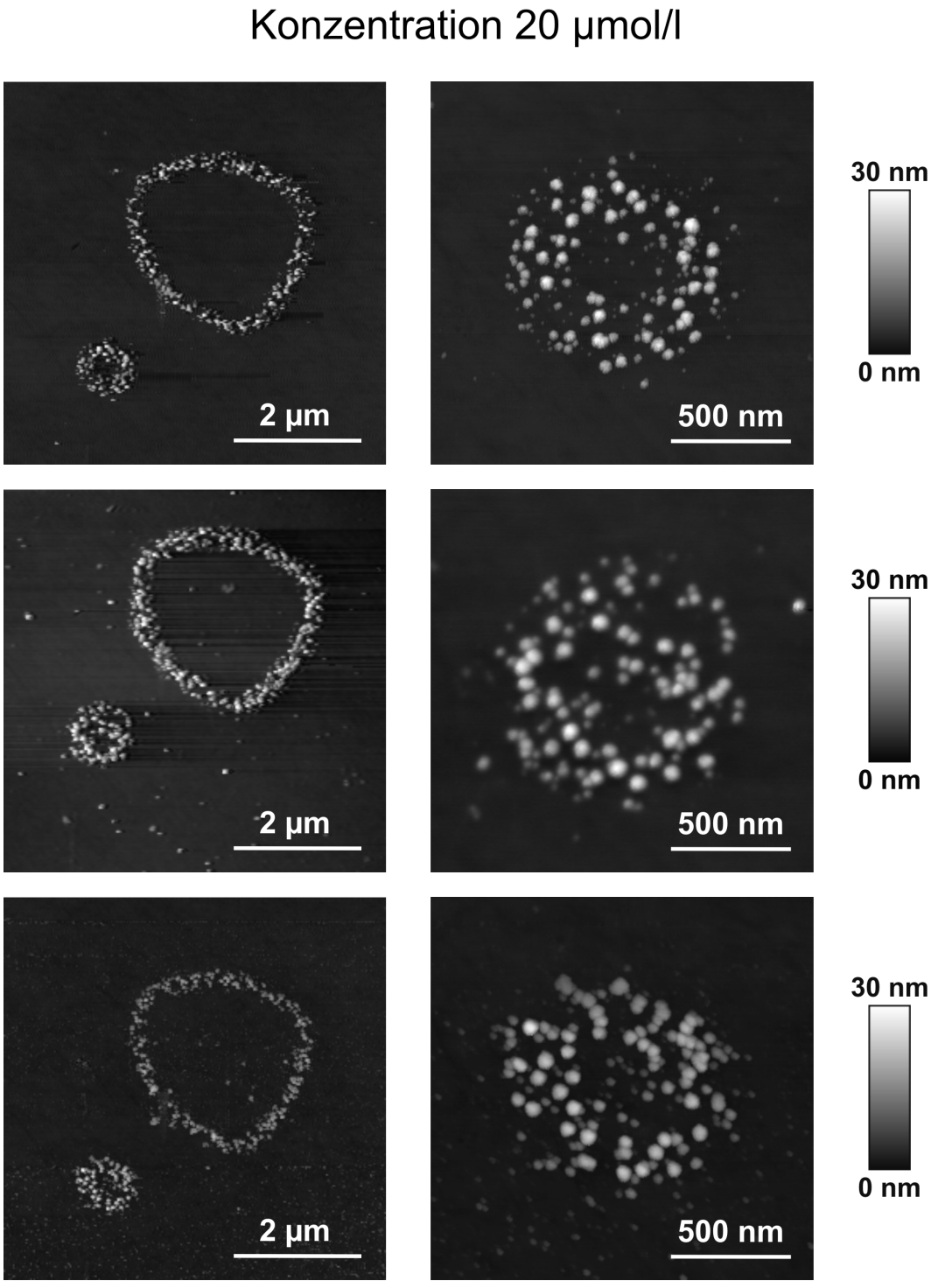

Abbildung 4.9: Anfangsstadium der Goldabscheidung: Konzentration 20 µmol/l, Belichtungszeit 15 s (oben), 60 s (Mitte), 240 s (unten).

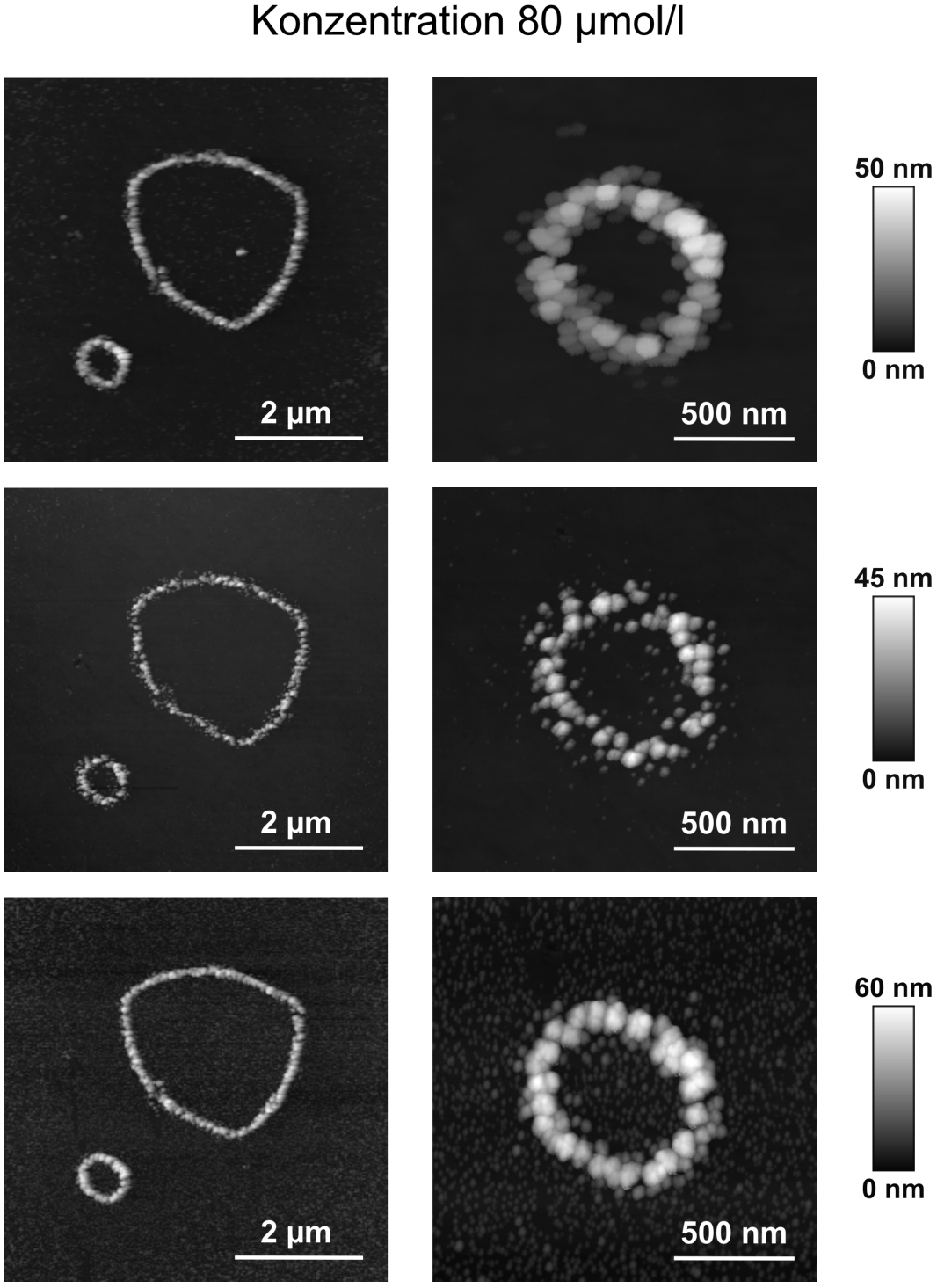

Abbildung 4.10: Anfangsstadium der Goldabscheidung: Konzentration 80 µmol/l, Belichtungszeit 15 s (oben), 60 s (Mitte), 240 s (unten).

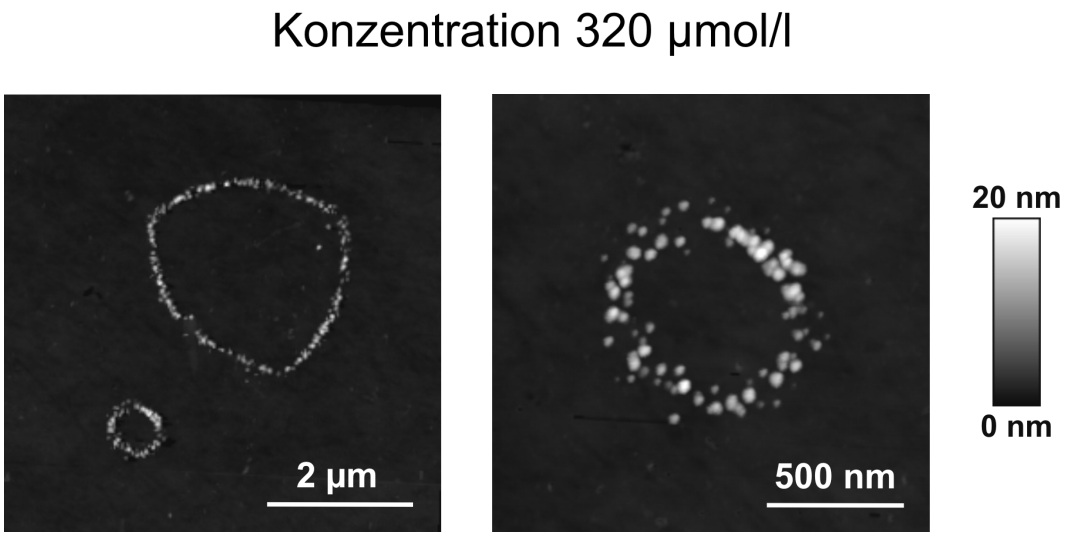

Abbildung 4.11: Anfangsstadium der Goldabscheidung: Konzentration 320 µmol/l, Belichtungszeit 4 s.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen zeigen die Abb. 4.8, 4.9, 4.10 und 4.11 für Konzentrationen von 5 µmol/l, 20 µmol/l, 80 µmol/l, 320 µmol/l und diverse Belichtungszeiten im Bereich von $4 - 15$ s. Wesentliche Ergebnisse dieser Versuchsreihen war, dass einerseits der gesuchte Zustand individueller Partikel abgebildet werden konnte und sich zum anderen mit steigender Konzentration die Abscheidung zunehmendend um die Domänengrenzen konzentrierte, die Partikel also innerhalb eines schmaler werdenden Streifens anzutreffen waren. Die Breite dieses Streifens variierte dabei von 500 nm (5 µmol/l, 15 s) bis 150 nm (320 µmol/l, 4 s). Bei zusätzlichen Versuchen mit noch höheren Konzentrationen konnte keine weitere Verringerung dieser Breite unter 150 nm beobachtet werden. Die Depositionsresultate für (annähernd) gleiche Produkte von Konzentration und Belichtungszeit können sich deutlich unterscheiden (z. B. 5 µmol/l, 240 s und 320 µmol/l, 4 s), so dass diese Parameter nicht gegeneinander ausgespielt werden können.

Die Zeitreihen für 20 µmol/l und 80 µmol/l zeigen untereinander ein qualitativ gleiches Verhalten. Es ist allerdings offensichtlich, dass die abgeschiedene Metallmenge nicht proportional mit der Belichtungszeit anwächst. Bei der Konzentration 5 µmol/l fällt besonders die Präparation mit 15 s im Vergleich zu den anderen beiden Belichtungszeiten auf. Es sind deutlich kleinere und über einen breiteren Bereich verstreute Partikel zu erkennen. Die längeren Zeiten (60 s, 240 s) bei dieser geringen Konzentration zeigen bereits eine deutlich schmalere Aufenthaltszone der Nanopartikel (etwa 350 nm) sowie außerhalb dieser Zone eine flächige Bedeckung mit etwa 2 nm hohen Partikeln,

die von der Domänengrenze ausgehend etwa $1 - 2\,\mu m$ weit in das c^+-Gebiet hineinreicht. Es liegt daher die Schlussfolgerung nahe, dass bei dieser Konzentration und innerhalb dieses Belichtungszeitspielraumes sich kleinere Partikel wieder auflösen. Dieser Prozess weist Analogien zur *Ostwald-Reifung* auf, ob aber ein direkter Materietransfer von den kleinen auf die großen Partikel erfolgt bzw. ein „Umweg“ über den ionischen Zustand genommen wird, kann aus den Messungen nicht geschlossen werden. Es ist anzunehmen, dass bei den höheren Konzentrationen dieser Prozess in einer kürzeren Zeit, d. h. bereits vor Aufnahme der ersten Messung, abgeschlossen war.

Bei der Durchführung dieser Messreihen waren häufige Spitzenwechsel nötig, da immer wieder einzelne Partikel aufgepickt wurden und so die laterale Auflösung drastisch sank. Dennoch gelang es nicht, alle Bilder in gleichbleibender Qualität aufzunehmen. Insbesondere die Messung für $80\,\mu mol/l$, $15\,s$ ist von Spitzenartefakten betroffen. Eine Analyse der abgeschiedenen Metallmenge durch Zählung der Partikel wurde versucht, kam aber insbesondere bei sich bereits berührenden Partikeln zu keinem eindeutigen Ergebnis. Zudem ist die Übernahme der lateralen Partikeldimensionen aus den AFM-Bildern zur Volumenbestimmung wegen der schwankenden Spitzenqualität schwierig. Die Annahme kugelförmiger Partikel und eine entsprechende Berechnung des Volumens aus der Höhe wäre möglich, allerdings wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Partikel nicht unbedingt kugelförmig zu sein brauchen [139]. Ein weiteres Problem ist die Streuung der Ergebnisse auch unter gleichen Prozessparametern zwischen einzelnen Belichtungsdurchgängen.

4.2.4 Positionsvergleich mit Domänengrenze

Entscheidend für die Klärung der zugrundeliegenden oberflächenchemischen Effekte ist die genaue Lagebeziehung der abgeschiedenen Strukturen bezüglich der Domänenwand, d. h. der Lagevergleich von Abscheidemaximum und Domänenwand. Da die Wiederholgenauigkeit im AFM infolge des nötigen Wechsels von Tapping-Modus (Topografie) zum Kontaktmodus (PFM) nicht gegeben ist, kann man diese Lagebeziehung nicht anhand der Abscheidung längs einer einzelnen Domänengrenze untersuchen. Zudem liefert PFM auf sauberen Oberflächen bessere Resultate, so dass ohnehin zwischen der Topografie- und der PFM-Messung ein Präparations- oder Reinigungszyklus eingeschoben werden muss. Es bleibt jedoch noch die Möglichkeit, die Abscheidung an möglichst kleinen Domänen ($< 1\,\mu m$) zu untersuchen, wobei sich bei konzentrischer Überlagerung von Topografie- und PFM-Bild mögliche Verschiebungen des Depositionsmaximums gegenüber der Domänenwand zeigen sollten. Eine

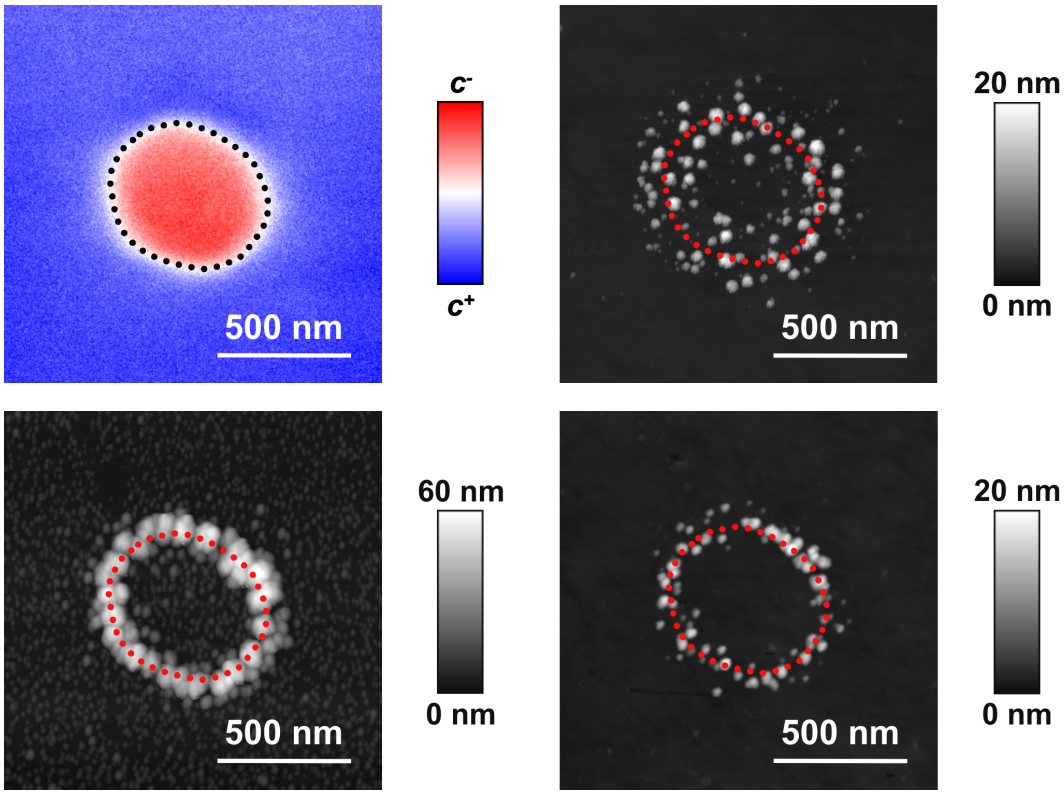

Abbildung 4.12: Positionsvergleich von Domänenwand und Goldpartikelabscheidung. Oben links: PFM-Bild mit Markierungslinie für Domänenwand, oben rechts: Vergleich mit Topografiebild für 20 µmol/l, 15 s, unten links: Vergleich mit Topografiebild für 80 µmol/l, 240 s, unten rechts: Vergleich mit Topografiebild für 320 µmol/l, 4 s.

notwendige Voraussetzung für dieses Verfahren ist allerdings, dass sich die Lagebeziehung entlang des Domänenumfangs, z. B. aufgrund der Anisotropie des Materials, nicht ändert. Außerdem ist ein gut linearisierter x,y-Scanner erforderlich, da nach der erneuten Grobpositionierung der Probe im AFM die interessierende Stelle an einer anderen Position im maximalen Scanbereich zu liegen kommt. Ebenfalls wichtig ist eine sorgfältige Korrektur der PFM-Bilder nach dem in Unterabschnitt 2.4.1 angegebenen Verfahren, um die Position der Domänenwand so genau wie möglich bestimmen zu können.

Zu diesem Zweck wurden die qualitativ besten Detailbilder des vorigen Abschnitts dem entsprechenden PFM-Bild gegenübergestellt (siehe Abb. 4.12). Wie bereits erwähnt, konnten Veränderungen der Domänenform und -größe im Verlauf dieser Versuche ausgeschlossen werden. Die Übernahme der Domänengrenzenposition in Form der punktierten Linie macht deutlich, dass im Rahmen der Genauigkeitsgrenze und statistischer Unsicherheiten bei der Verteilung diskreter Partikel die Deposition *symmetrisch bezüglich der Domänenwand* erfolgte. Weder eine Verschiebung der Position der maximalen

Abscheidung noch eine Asymmetrie der Verteilung der Partikel ist erkennbar. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Konzentration der Lösung und der Belichtungszeit. Dabei macht insbesondere das Bild für 20 µmol/l, 15 s deutlich, dass es auch auf der c^--Seite der Domänenwand zur Deposition kommt. Dort dürften den bisherigen Vorstellungen über Ladungsträgerseparation und -akkumulation nach gar keine Elektronen zur Reduktion zur Verfügung stehen (siehe Unterabschnitt 2.1.2).

4.3 Elektrische Charakterisierung von Platindrähten

4.3.1 Grundlegende Eigenschaften

Eine wesentliche Zielstellung der experimentellen Arbeiten im Rahmen dieser Dissertation war der Aufbau einer funktionalen Struktur bzw. des Musters eines „Bauelementes“ mit den Methoden der Ferroelektrischen Lithografie. Nach Klärung der wesentlichen Grundeigenschaften der Metallabscheidung auf $LiNbO_3$ zeigt sich, dass photochemisch abgeschiedene Platindrähte das größte Potential für eine elektrische Anwendung aufweisen. Die Drahtstruktur ist relativ homogen und die Abscheidung an unerwünschten Positionen war bei der Benutzung von $Pt(NO_3)_2$ minimal. Für erste Versuche wurde ein Segment eines einzelnen Platindrahtes, welcher auf einer mehrere Millimeter langen Domänengrenze abgeschieden worden war, beidseitig mit Silber-Leitlack kontaktiert. Abb. 4.13 zeigt diesen Aufbau als Übersichtbild im Lichtmikroskop. Es handelte sich um denselben Draht wie in Abb. 4.5 (unten) dargestellt (Prozessparameter: 0,5 mmol/l $Pt(NO_3)_2$, 90 min Belichtungszeit, ca. 40 °C; Abmessungen: Höhe 115 nm, Breite 235 nm, Länge des kontaktierten Segments ca. 330 µm).

Zur Messung der elektrischen Eigenschaften wurde unter Umgebungsbedingungen eine Dreieckspannung (Amplitude 10 V, Frequenz 5 mHz) an die Leitlackkontakte angelegt. Den gemessenen Strom für diverse Zyklusnummern zeigt Abb. 4.14. Wie ersichtlich, ist das Leitungsverhalten bis auf einige Abweichungen ohmsch. Die Abweichungen sind insbesondere an denjenigen Flanken zu finden, welche bei 0 V starten (in beide Richtungen), konkret also in der ersten und dritten Viertelperiode. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass während dieser Abschnitte eine Formierung effektiver Strompfade entlang der Platinpartikel erfolgt, die dann in den anderen beiden Viertelperioden erhalten bleibt. Beim Nulldurchgang geht diese Formierung dann teilweise wieder verloren. Auch ist eine generelle Zunahme der Leitfähigkeit über den gesam-

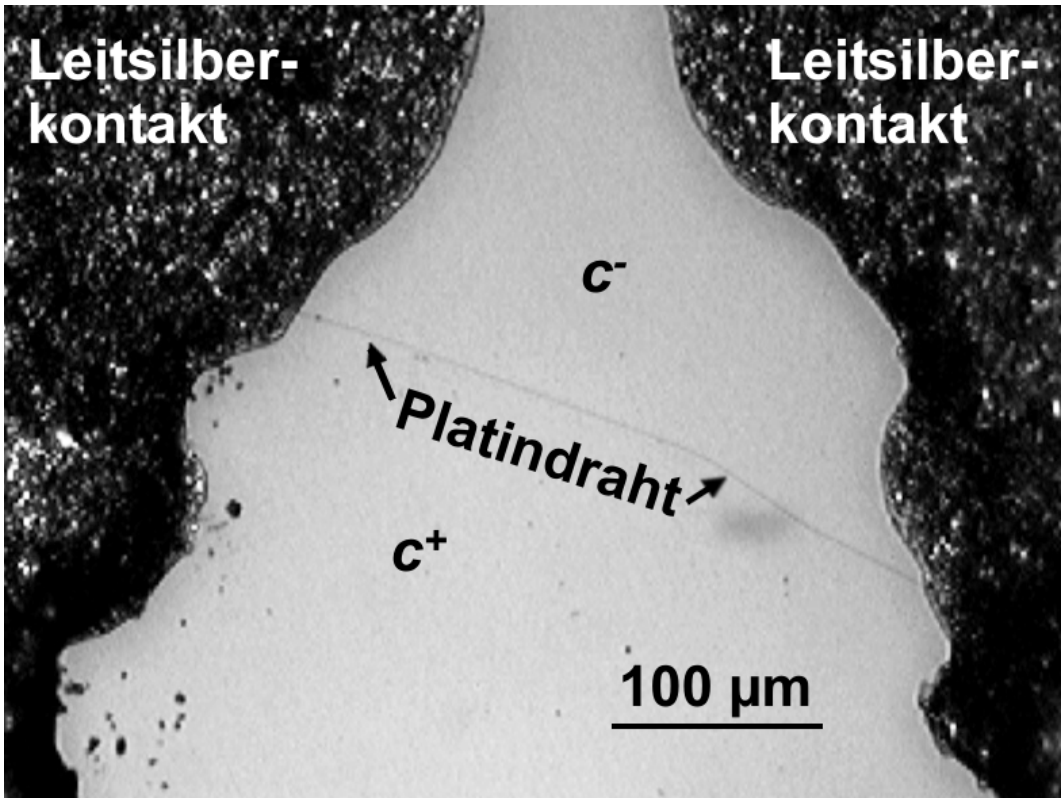

Abbildung 4.13: Auf einer Domänengrenze abgeschiedener Platindraht, kontaktiert mit Leitsilber (Auflichtmikroskopiebild). AFM-Bilder eines repräsentativen Ausschitts dieses Drahtes sind in Abb. 4.5 (unten) dargestellt.

ten Messzeitraum erkennbar, folglich sind die Leitfähigkeitseigenschaften eines solchen Drahtes von der Vorgeschichte abhängig. Der Widerstand während der zweiten und vierten Viertelperiode des ersten Zyklus betrug etwa 290 kΩ, wohingegen diese Werte im 30. Zyklus bei 250 kΩ und 270 kΩ lagen. Die stärkste Abweichung vom ohmschen Verhalten trat in der ersten Viertelperiode des ersten Zyklus auf, in welchem es sogar zu kleineren Einbrüchen der Stromstärke kam.

AFM-Untersuchungen zeigten keine wesentlichen morphologischen Veränderungen in der Beschaffenheit solcher Drähte nach der Strommessung. Die Erhöhung der Leitfähigkeit muss also auf geringfügige Verschiebungen der Partikel, aus denen sich der Draht zusammensetzt, bzw. geringfügigen Materialtransport in mögliche Lücken zurückgehen[4]. Mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 1{,}05 \cdot 10^{-7}\,\Omega\mathrm{m}$ [170] für massives Platin ergibt sich mit den Abmessungen des Drahtes (wenn der Querschnitt mit dem Produkt aus

[4]Wie im vorigen Unterabschnitt gezeigt, konnten keine Lücken zwischen den Partikeln mit dem AFM gemessen werden. Aufgrund der Auflösungsbeschränkung des AFMs können jedoch möglicherweise vorhandene, schmale Lücken nicht abgebildet werden.

Höhe und Halbwertsbreite abgeschätzt wird) ein Wert von etwa 1,3 kΩ. Da etwa das 200fache dieses Wertes gemessen wurde, kann von einem dominierenden Einfluss der Zwischenpartikelkontakte auf den Stromtransport ausgegangen werden. Diese Kontakte werden möglicherweise durch Adsorbate in den Lücken vermittelt, worauf auch die starke Streuung der Widerstandswerte von Platindrähten nach einem Aufenthalt im Hochvakuum hinweist (siehe Unterabschnitte 4.3.2 und 4.3.3).

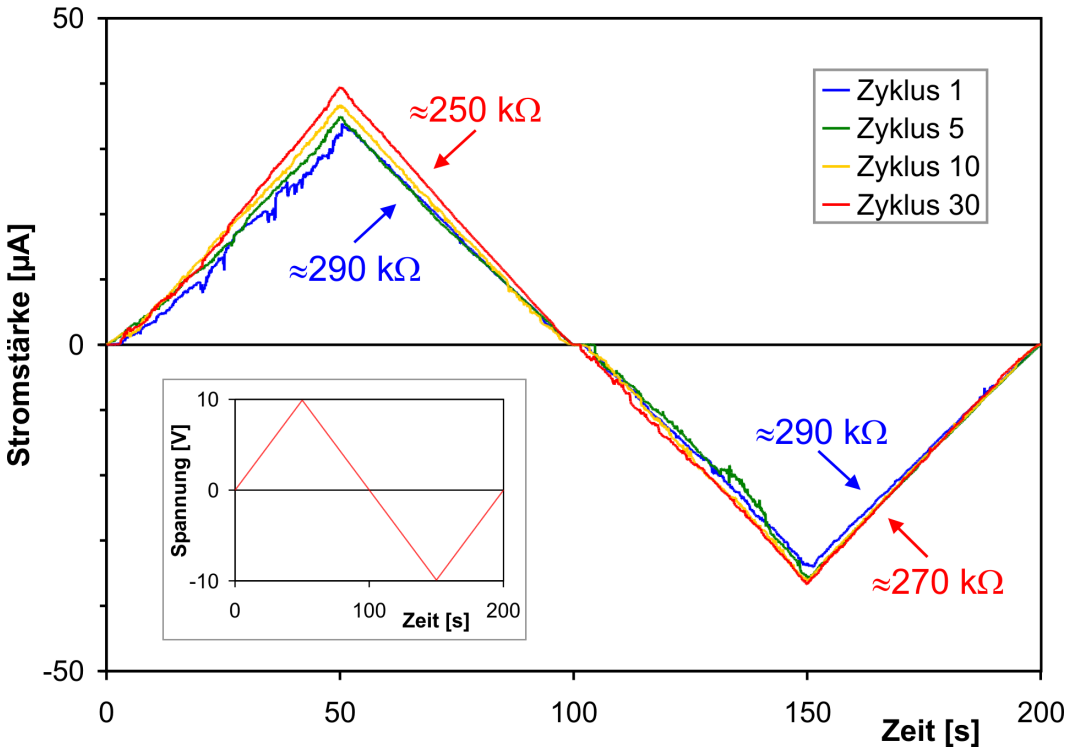

Abbildung 4.14: Stromstärke durch den Platindraht bei zyklischer Anregungsspannung (Dreieckssignal), Amplitude 10 V, Frequenz 5 mHz.

4.3.2 Nanomechanisches Auftrennen

Zum eindeutigen Nachweis, dass die gemessenen Ströme tatsächlich von einem elektronischen Transport entlang des Platindrahtes herrühren, wurde im weiteren eine detaillierte AFM-Studie durchgeführt. Dabei wurde zusätzlich zur topografischen Information die Potentialverteilung mittels KPFM (siehe Unterabschnitt 2.4.2) abgebildet. Zur präziseren Kontaktierung wurden auf einen photochemisch gewachsenen Draht (0,5 mmol/l $Pt(NO_3)_2$, 90 min bei ca. 70 °C) Goldelektroden von 80 nm Dicke im Hochvakuum durch eine Schattenmaske (TEM-Gitter) aufgedampft (siehe Abb. 4.15). Die gesamte Länge des kontaktierten Segmentes wie auch die Elektroden selbst sind damit für

das AFM zugänglich. Die Abmessungen des Drahtes wurden zu 100 nm (Höhe), 250 nm (Breite) und 30 µm Länge zwischen den Elektroden bestimmt. Es erwies sich als ungünstig, zuerst die Elektroden aufzudampfen und dann eine photochemische Domänenwanddekoration durchzuführen, da in diesem Fall das Drahtwachstum im Abstand von jeweils ca. 5 µm vor den Elektroden stark unterdrückt wurde. Daher musste die umgekehrte Präparationsreihenfolge gewählt werden.

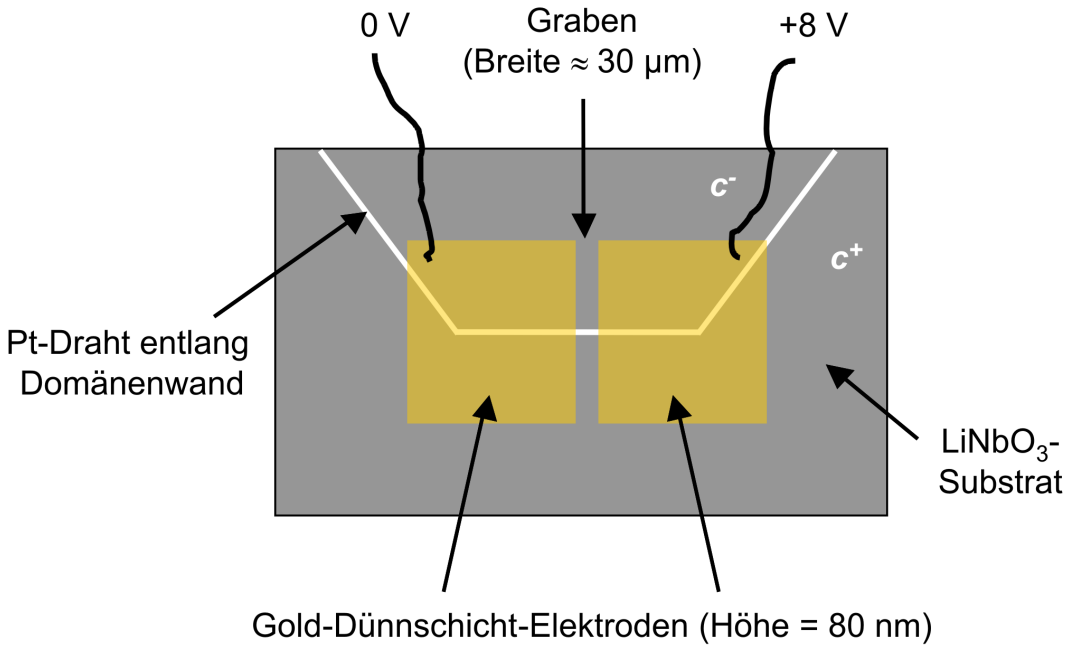

Abbildung 4.15: Schema des Versuchsaufbaus für das Auftrennexperiment. Der photochemisch gewachsene Platindraht wurde durch aufgedampfte Goldschichten kontaktiert. Zusätzliche Verbindungen zwischen den Elektroden wurden durch Teilen der Probe beseitigt, so dass die Messung tatsächlich an einem einzelnen Draht erfolgte.

Abb. 4.16 (links) zeigt die Topografie und die Potentialverteilung nach der Präparation. An die rechte Elektrode wurde eine Spannung von 8 V gelegt, wohingegen die linke mit dem Massepotential verbunden wurde. In diesem Fall wurde ein Widerstand von 12,3 MΩ registriert, was etwa dem 10^5fachen des Wertes für massives Platin mit den gleichen Abmessungen entspricht. Zudem liegt dieser Wert deutlich über dem Widerstand des etwa zehnmal längeren leitlackkontaktierten Drahtes aus Unterabschnitt 4.3.1. Das Kelvin-Bild zeigt erwartungsgemäß die Elektroden als Äquipotentialflächen. Entlang des Drahtes ist ein linearer Potentialverlauf zu erkennen, wie für einen ohmschen Leiter zu erwarten. Zusätzlich erscheint auf der freien ferroelektrischen Oberfläche im Graben ebenfalls ein konstanter Potentialgradient. Dies ist möglicherweise auf eine geringe Restleitfähigkeit von Adsorbaten auf der Oberfläche oder aber auf

langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen der Elektrodenflächen auf den Cantilever zurückzuführen, wie sie bei der kraftsensitiven Kelvin-Methode auftreten können (siehe Unterabschnitt 2.4.2).

An einer Position etwa 5,5 µm vom Rand der rechten Elektrode entfernt wurde durch mehrfaches Scannen einer Linie im Kontaktmodus mit relativ hohem Anpressdruck absichtlich eine Unterbrechung des Drahtes erzeugt, während weiterhin der Strom zwischen den Elektroden aufgezeichnet wurde (Abb. 4.16 (unten)). Topografie- und Kelvinbild nach dieser Manipulation zeigt Abb. 4.16 (rechts). Das von der Spitze verschobene Material ist deutlich in der Topografie zu erkennen. Aus dem Kelvinbild ist ersichtlich, dass der mit der linken Elektrode verbundene Drahtabschnitt deren niedriges Potential bis zur Unterbrechungsstelle hin angenommen hat. Dies entspricht der Erwartung für einen aufgetrennten ohmschen Leiter. Ein ähnlicher Effekt ist für das kürzere rechte Segment zu vermuten, allerdings wegen der Hintergrundeffekte im Kelvinbild nicht eindeutig auflösbar. Die simultane Strommessung unterstreicht dabei deutlich den qualitativen Unterschied der beiden Zustände. Während der Aufnahme der in Abb. 4.16 (rechts) gezeigten Bilder lag der Strom zwischen den Elektroden bereits unterhalb der Auflösungsgrenze des benutzten Messverstärkers (1 nA) und damit fast drei Größenordungen unter dem Ausgangswert. Der Widerstand im Endzustand kann entsprechend der Auflösungsgrenze mit $> 8\,\mathrm{G\Omega}$ abgeschätzt werden[5].

Die Kombination der Kelvin-Rasterkraftmikroskopie mit der simultanen Strommessung hat für den Fall der Platindrähte folglich eindeutig gezeigt, dass die gemessenen Ströme tatsächlich durch den Platindraht fließen und mögliche Leckströme um Größenordnungen übertreffen. Allerdings zeigte sich im Verlauf des Experimentes auch eine Regeneration der Leitfähigkeit, d. h. die Stromstärke stieg ohne äußeres Zutun wieder sprunghaft an, nachdem bereits die völlige Unterbrechung ($I < 1\,\mathrm{nA}$) erreicht war. Daher wurden nach solchen unerwünschten Regenerationen weitere Kontakt-Scans durchgeführt, bis schließlich eine permanente, stabile Unterbrechung erzielt war, wie sie zum Aufzeichnen der AFM-Bilder im offenen Zustand benötigt wurde. Als Ursache für die Regeneration kann die Verschiebung von Metallpartikeln durch das starke elektrische Feld in der von der Spitze erzeugten sub-µm-Lücke angesehen werden.

[5] Beiträge einer UV-induzierten Domänenwandleitfähigkeit (siehe Abschnitt 5.1.4), die in dieser Konfiguration ebenfalls gemessen werden könnten, würden weit unterhalb der Auflösungsgrenze liegen. Zudem wurde hier die Probe nicht beleuchtet, ein solcher Effekt mithin also gar nicht ausgelöst.

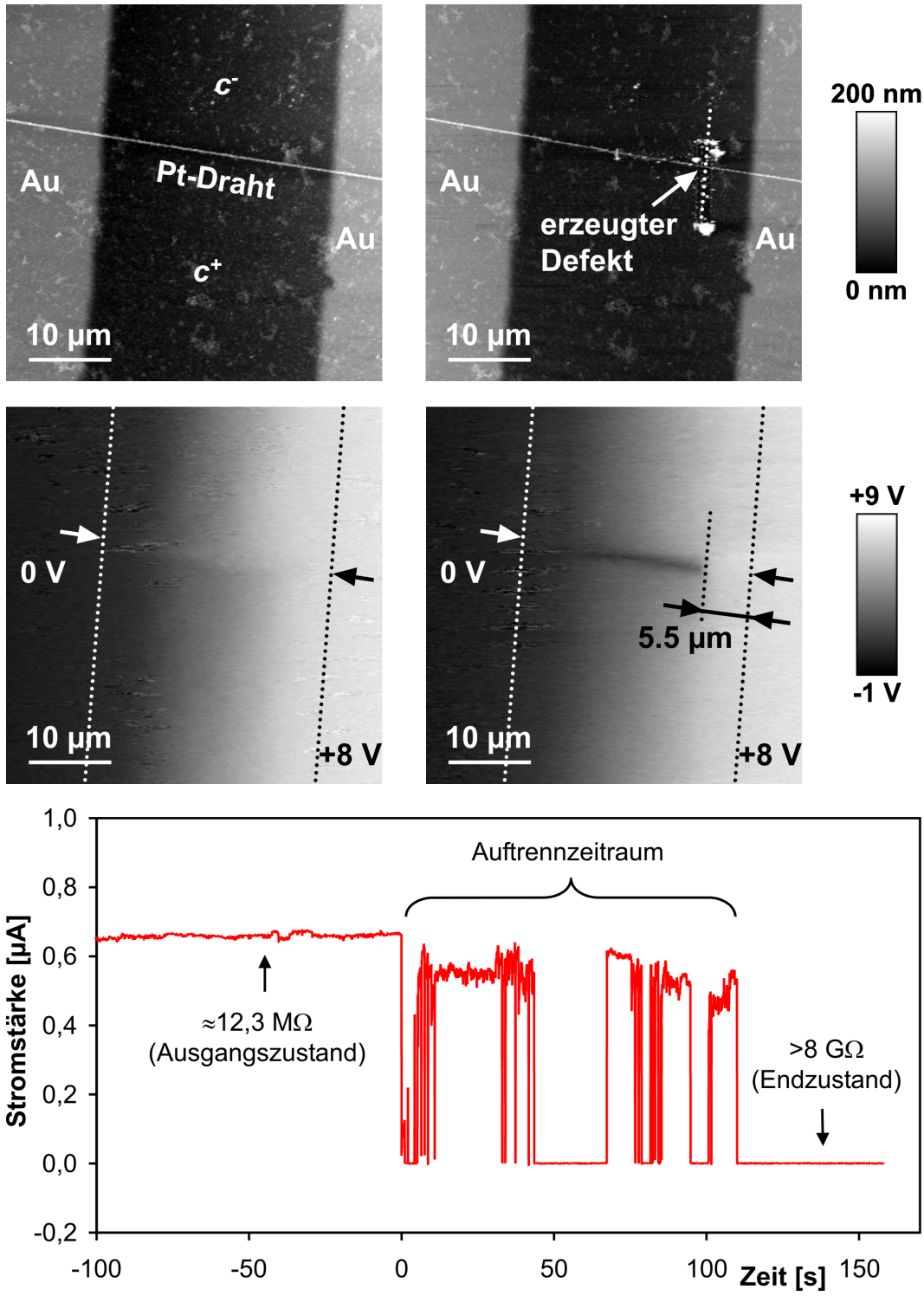

Abbildung 4.16: Ergebnisse des Auftrennexperiments. Links: Topografie- und Kelvinbild des Ausgangszustands nach der Präparation, rechts: Topografie- und Kelvinbild im Endzustand des permanent zertrennten Drahtes, unten: Verlauf der Stromstärke zwischen den Elektroden während des Auftrennens.

4.3.3 Sensitivität auf Umgebungsmedium

Edelmetalldrähte mit einer Morphologie, die den Ergebnissen der Ferroelektrischen Lithografie auf Domänenwänden von $LiNbO_3$ sehr ähnlich ist, können auch durch elektrochemische Deposition an Stufen auf einer Graphit-Oberfläche erzeugt werden. Dadurch erhält man ein ganzes Netzwerk von Drähten (entsprechend der Stufenstruktur), welches für elektrische Anwendungen anschließend noch auf ein isolierendes Substrat überführt werden muss [171, 172]. Bei solchen Netzwerken aus Palladium- und Silberdrähten[6] mit einem Kontaktabstand im Bereich einiger $10 - 100\,\mu m$ wurde eine Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom umgebenden Gasmedium festgestellt, was für mögliche Sensoranwendungen von Interesse ist. So ergab sich für Palladiumdrahtnetzwerke ein Rückgang des Widerstands über mehrere Größenordnungen, wenn diese Wasserstoffgas ausgesetzt wurden. Im Fall von Silberdraht-Netzwerken konnte ein Widerstandsanstieg um einen Faktor von etwa 4 bei der Einwirkung von Ammoniak (NH_3) beobachtet werden. Zur Begründung wurde im Fall der Palladiumdrähte eine Bewegung einzelner Partikel postuliert, die zum Schließen nanoskaliger Lücken und damit zur Widerstandsreduktion führt [171]. Bei den Silberdrähten wurde eine chemische Beeinflussbarkeit der Zwischenpartikelkontakte angenommen, welche entweder als Quantenpunktkontakte oder Silber-Silberoxid-Silber (Metall-Halbleiter-Metall)-Kontakte wirken würden [172].

Es war naheliegend, vergleichbare Untersuchungen auch mit Platindrähten durchzuführen, welche mittels Ferroelektrischer Lithografie hergestellt wurden und von denen bereits grundlegende Messungen zum Leitfähigkeitsverhalten vorlagen. Obwohl auch ohne größere Schwierigkeiten durch komplexere Domänenstrukturierung Netzwerke hätten aufgebaut worden können, wurden diese Versuche zunächst an einem einzelnen Draht durchgeführt. Ein wesentlicher prozesstechnischer Vorteil gegenüber den Arbeiten auf Graphit ist, dass $LiNbO_3$ bereits ein sehr guter Isolator ist und daher der Transfer der Drahtstruktur entfallen kann. Die Prozessparameter waren die gleichen wie im Auftrennexperiment (siehe Unterabschnitt 4.3.2). Für die Abmessungen des Drahtes wurden die Werte 100 nm (Höhe), 300 nm (Breite) und 40 µm Länge zwischen den Elektroden mittels AFM bestimmt (siehe Abb. 4.18). Diese Probe wurde in eine metallische Dose eingebracht, in welche durch ein Ventil Wasserstoffgas eingelassen werden konnte (siehe Abb. 4.17). Da die Dose

[6] Da die Abmessungen der Drähte zum Teil bereits oberhalb der 100-nm-Grenze für Nanoobjekte lagen, wurde in den angegebenen Publikationen der Name *Mesodrähte* vorgeschlagen.

auch kleine Öffnungen aufwies (wie z. B. für die Kabeldurchführung), baute sich eine durch kurze Öffnung des Ventils entstandene Wasserstoffkonzentration relativ schnell wieder ab. Für diese ersten Messungen, die zunächst nur die Frage klären sollten, ob überhaupt ein Einfluss des Gasmediums besteht, wurde die Wasserstoffkonzentration nicht quantitativ aufgezeichnet.

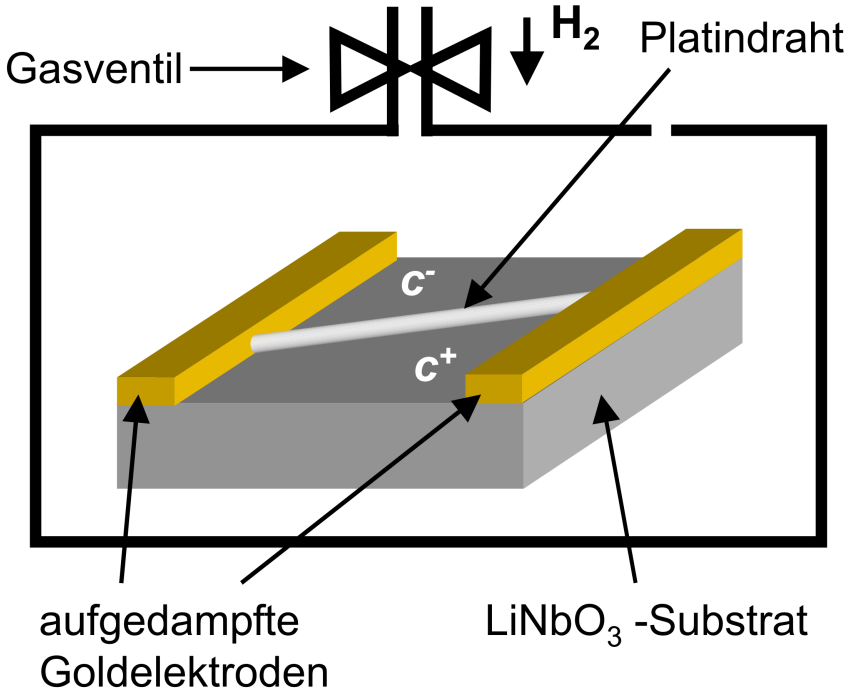

Abbildung 4.17: Schema des Versuchsaufbaus zur Messung der Leitfähigkeit eines einzelnen Platindrahtes unter Variation des umgebenden Gasmediums.

Der hier untersuchte Draht wies mit 615 MΩ einen gegenüber den Vorgängerversuchen nochmals erhöhten Widerstand auf. Überraschend ist vor allem der starke Unterschied zum Auftrennexperiment (Unterabschnitt 4.3.2), zu welchem präparativ kaum Unterschiede bestanden. Für die Strommessungen wurde eine Spannung von 20 V angelegt. Durch nachträgliches Auftrennen konnte der Leckwiderstand zwischen den Elektroden in diesem Fall zu 4 GΩ bestimmt werden. Zwar ist damit der Abstand des Messsignals zum Leckstrom schlechter als in anderen Versuchen, allerdings fließt immer noch der Hauptanteil des Stromes durch den Draht. Abb. 4.19 (oben) zeigt den Zeitverlauf der Stromstärke durch den Draht, der während der grau unterlegten Zeiträume mehrmals dem Wasserstoffgas ausgesetzt wurde. Abb. 4.19 (unten) zeigt den ersten Messzyklus in vergrößerter Ansicht. Dabei wurde das Ventil jeweils für etwa 0,5 s geöffnet, was beim Öffnen stets zu einem Anstieg und beim Schließen zu einem Rückgang der Stromstärke führte (Anstiegs- bzw. Rückgangszeit ca. 150 ms). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich der Wasserstoff ohne

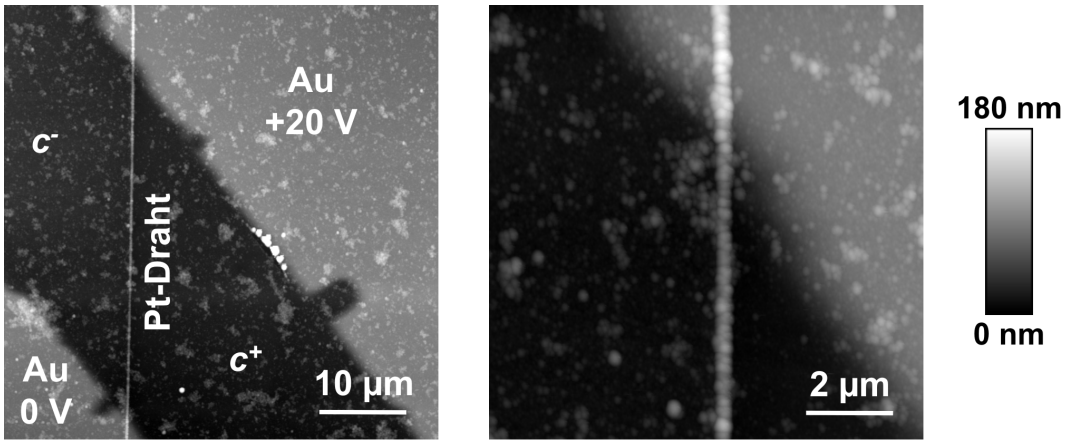

Abbildung 4.18: AFM-Topografiebilder der für die Experimente mit variierendem Gasmedium eingesetzten Probe. Links: Übersicht über den gesamten kontaktierten Bereich des Drahtes, rechts: Höher aufgelöste Aufnahme vom oberen Elektrodenrand.

Nachströmung aus der Gasflasche schnell verflüchtigte. Beim Rückgang der Stromstärke wurde der Ausgangswert nicht wieder erreicht, so dass die Stromstärke zwischen den Öffnungsphasen des Ventils plateauartig anstieg. Dabei war ebenfalls ein Rückgang der Sensitivität, d. h. der relativen Stromstärkeänderung unter Zuführung von Wasserstoff, zu beobachten. Der Maximalwert der Sensitivität wurde folglich bei der ersten Wasserstoffanwendung beobachtet und lag bei 4 %, was einem Rückgang des Widerstandes auf 590 MΩ entsprach.

Wie aus Abb. 4.19, oben ersichtlich, wurde die verlorengegangene Sensitivität nach einer Pause von etwa 90 s zum überwiegenden Teil vor Beginn des zweiten Messzyklus wieder hergestellt. Allerdings ist bei der Analyse des gesamten Zeitverlaufs der Messung, welche drei Messzyklen beinhaltete, eine irreversible Degradation der Sensitivität trotz teilweiser Regeneration ersichtlich. Da die beobachtete Widerstandsänderung im Unterschied zu [171] deutlich geringer ausfiel, ist die dortige Erklärung einer Partikelverschiebung mit Schalterwirkung hier wahrscheinlich nicht zutreffend. Es wäre denkbar, dass in den für den hohen Widerstand verantwortlichen schmalen Lücken zwischen den Partikeln eine durch das Platin katalysierte Bildung von Wasser stattfindet. Das Vorhandensein von Wasser könnte die Leitfähigkeit der Zwischenpartikelkontakte erhöhen, wobei nach Abstellen des Gasstroms ein Rest des Wassers in den Lücken verbleibt und somit keine völlige Rückkehr in den Ausgangszustand erfolgen würde.

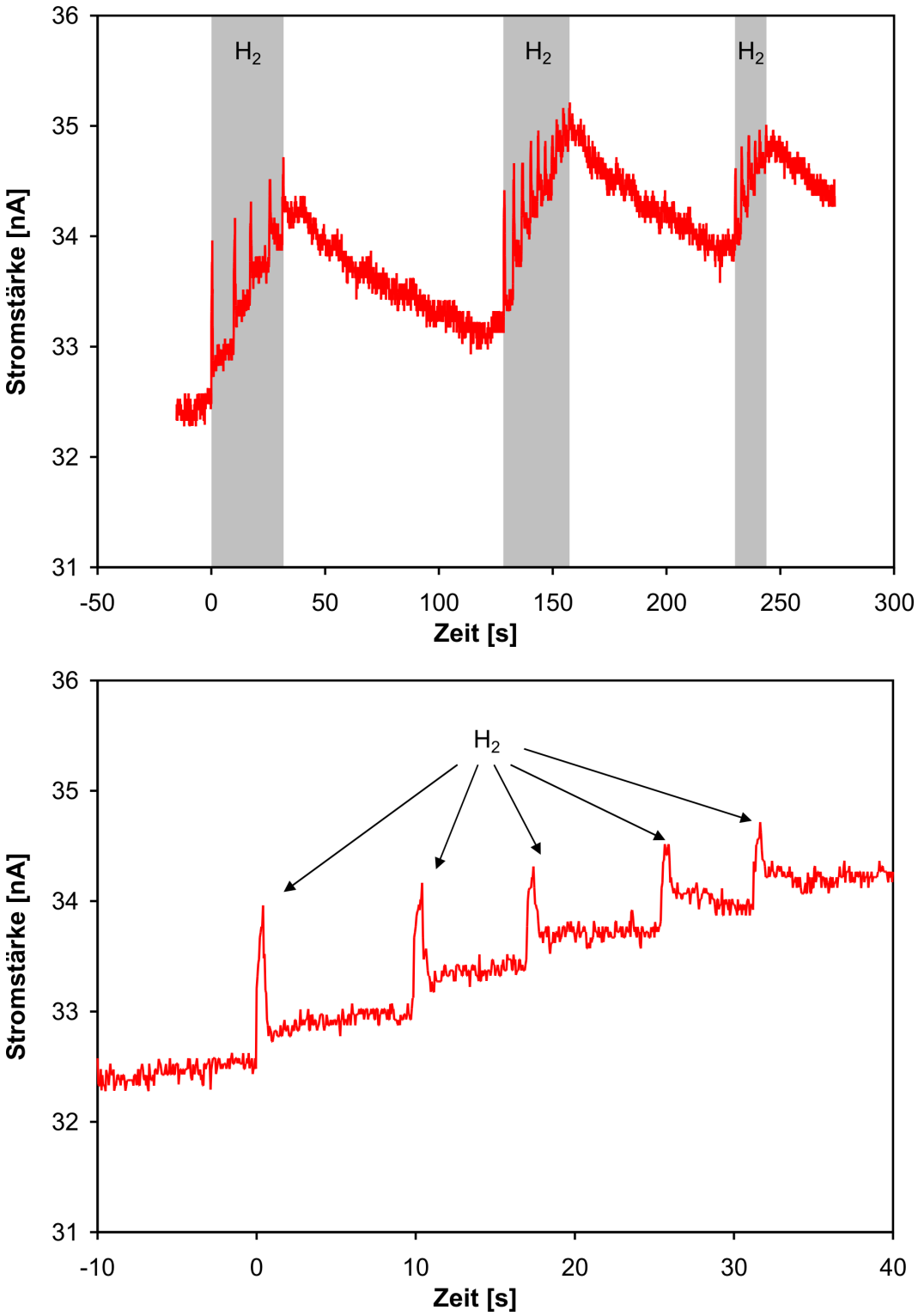

Abbildung 4.19: Stromstärke durch einen einzelnen Platindraht bei mehrmaliger Einwirkung von Wasserstoffgas. Der Zeitpunkt $t = 0$ entspricht der ersten Öffnung des Ventils. Oben: Gesamter Zeitverlauf der Messung. Während der grau unterlegten Zeitabschnitte wurde das Ventil mehrmals für ca. 0,5 s geöffnet. Unten: Vergrößerter Ausschnitt des ersten Messzyklus. Jede Öffnung des Ventils war von einem teilweise reversiblen Anstieg der Stromstärke begleitet.

4.4 Photochemische Molekülabscheidung

4.4.1 Domänenwanddekoration mit Rhodamin 6G

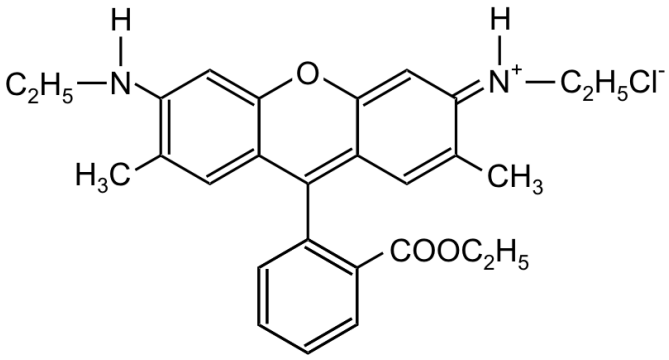

Abbildung 4.20: Chemische Struktur des Rhodamin-6G-Moleküls (nach [168]).

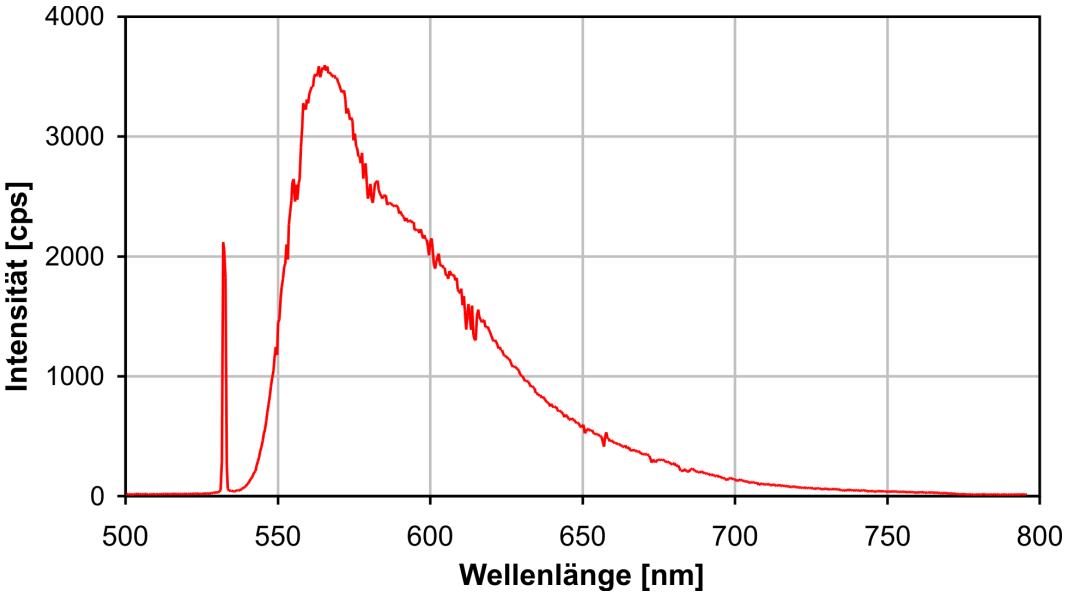

Abbildung 4.21: Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G, aufgenommen durch den 555 nm-Langpassfilter. Bei 532 nm ist das abgeschwächte Anregungslicht erkennbar.

Nach dem Nachweis des für die Edelmetalle Silber, Gold und Platin universalen Effektes der Domänenwanddekoration bei photochemischer Reduktion unter UV-Beleuchtung wurde untersucht, ob sich dieser Ansatz auch auf organische ionische Farbstoffe übertragen lässt. Dahinter stand die Absicht, die Eignung des Verfahrens auch für größere bzw. schwerere Ionen zu demonstrieren und mit der Fluoreszenzmikroskopie eine zur Rasterkraftmikroskopie komplementäre Detektionsmethode einsetzen zu können. Die Wahl fiel dabei auf den bekannten Laserfarbstoff *Rhodamin 6G*. Dieser weist eine hohe Quantenausbeute auf, was der Fluoreszenzintensität zugute kommt. Zudem liegt das

Absorptionsmaximum (gelöst in Ethanol) bei 530 nm, so dass eine effektive Anregung mit dem vorhandenen 532 nm-Laser möglich ist. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 556 nm [168].

Die chemische Struktur des Rhodamin-6G-Moleküls zeigt Abb. 4.20. Dabei handelt es sich um die häufig anzutreffende Herstellungsvariante mit Chlorid-Gegenion. Bei der Lösung in Wasser kommt es zur Dissoziation, so dass das Farbstoffmolekül in Lösung als einfach positiv geladenes Ion vorliegt. Das Fluoreszenzspektrum einer solchen Lösung zeigt Abb. 4.21. Zur Durchführung der photochemischen Abscheidung wurde die Farbstofflösung anstelle der vorher benutzten Metallsalzlösungen in die Küvette gefüllt. Abb. 4.22 (rechts) zeigt die Topografie der Probe nach der Abscheidung (Prozessparameter: 0,1 mmol/l, 30 min, Raumtemperatur) im Vergleich mit der zugrundeliegenden Domänenstruktur (links). Diese wurde hier durch eine einseitige großflächige Wasserkontaktierung und einen auf der anderen Seite aufgesetzten Draht erzeugt (siehe Unterabschnitt 3.2.2). Auf diese Weise war es möglich, relativ langgestreckte, nadelförmige Domänen zu erzeugen. Wie aus Abb. 4.22 (unten links) ersichtlich, beträgt die Breite des c^+-Streifens kurz vor seinem Endpunkt etwa 250 nm. Zum Zeitpunkt der photochemischen Abscheidung lag die Polung dieser Probe schon einige Wochen zurück.

Der Vergleich der Topografie- mit den PFM-Bildern zeigt auch für den Fall der photochemischen Abscheidung von Rhodamin-6G-Molekülen auf dieser Probe eine dominierende Domänenwanddekoration. Im Rahmen der Messgenauigkeit liegt der Schwerpunkt der Deposition wieder auf der Domänenwand (siehe die höher aufgelösten Bilder 4.22 (unten)). Die drahtartigen Abscheidungen an den Domänenwänden weisen darüber hinaus eine ähnlich körnige Morphologie und vergleichbare Abmessungen wie die Metallstrukturen auf. Dabei lag im vorliegenden Fall die mittlere Höhe bei etwa 30 nm und die volle Halbwertsbreite um 130 nm. Ein Topografiebild des Anfangsstadiums der Molekülabscheidung konnte auf einer anderen Probe aufgenommen werden. Daraus ist ersichtlich, dass auch hier analog zu den Edelmetallen die Deposition in Form von zunächst unabhängigen Partikeln erfolgt (siehe Abb. 4.23, Prozessparameter: 50 µmol/l, 10 min, Raumtemperatur). Veränderungen des Beleuchtungsspektrums hatten die gleiche Wirkung wie bei der Metallabscheidung: Eine Blockierung der Photonenenergien oberhalb der Bandlücke hatte zur Folge, dass keinerlei Domänenwanddekoration mehr nachweisbar war, wohingegen bei ausschließlicher UV-Bestrahlung die deponierte Materialmenge reduziert war.

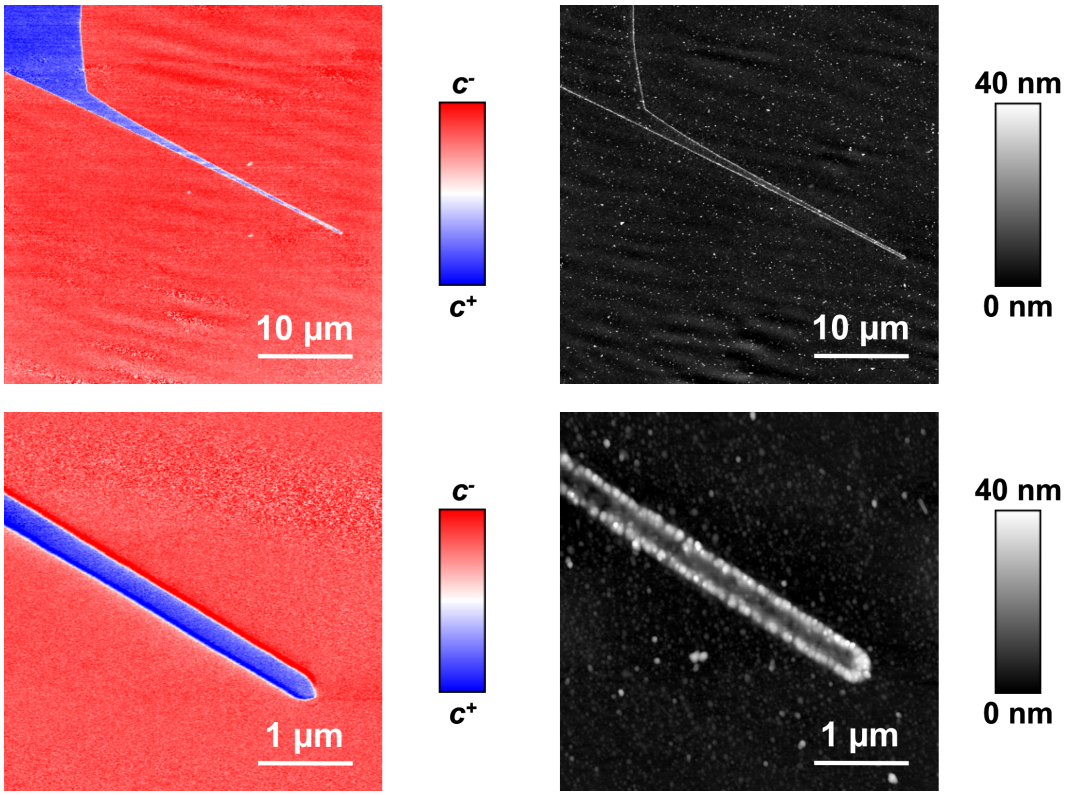

Abbildung 4.22: AFM-Untersuchungen der photochemischen Abscheidung von Rhodamin 6G auf einer einige Wochen zuvor gepolten Probe. Links: PFM, rechts: Topografie. Die drahtartigen Abscheidungen an den Domänengrenzen besitzen eine mittlere Höhe von 30 nm bei einer lateralen Halbwertsbreite von 130 nm (inklusive Spitzenradius).

Die mittels konfokaler Mikroskopie auf derselben Probe wie in Abb. 4.22 aufgenommenen Bilder zeigt Abb. 4.24[7]. Das linke Bild zeigt das Signal bei der Anregungswellenlänge von 532 nm, welches die Reflexion des Laserlichts an der Probenoberfläche, aber auch elastische Streuung beinhaltet. Rechts ist das Signal im Bereich $558\,\text{nm} \leq \lambda \leq 628\,\text{nm}$ gezeigt, welcher einen Großteil des Fluoreszenzspektrums von Rhodamin 6G abdeckt[8]. Diese Bilder wurden unter Benutzung von Immersionsöl aufgenommen. Während die Molekülstruktur bei der Anregungswellenlänge nur einen schwachen Negativkontrast infolge der

[7]Es handelt sich dabei nicht um exakt dieselbe Molekülstruktur, sondern um eine unter gleichen Prozessparametern wenige Tage zuvor abgeschiedene.

[8]Aufgrund der Transmissionscharakteristik des benutzten Kantenfilters (siehe Unterabschnitt 3.2.2) ist es nicht sinnvoll, die untere Grenze weiter in Richtung zur Anregungswellenlänge zu verschieben. Jeder zusätzlich in den Integrationsbereich aufgenommene Kanal des CCD-Detektors erhöht das Untergrundrauschen, so dass sich dessen Einbindung nur lohnt, wenn er auch nennenswerte Beiträge zum gewünschten Signal liefert. Zum anderen ist ein ausreichender Abstand zur Anregungswellenlänge auch zum Verhindern eines Übersprechens empfehlenswert.

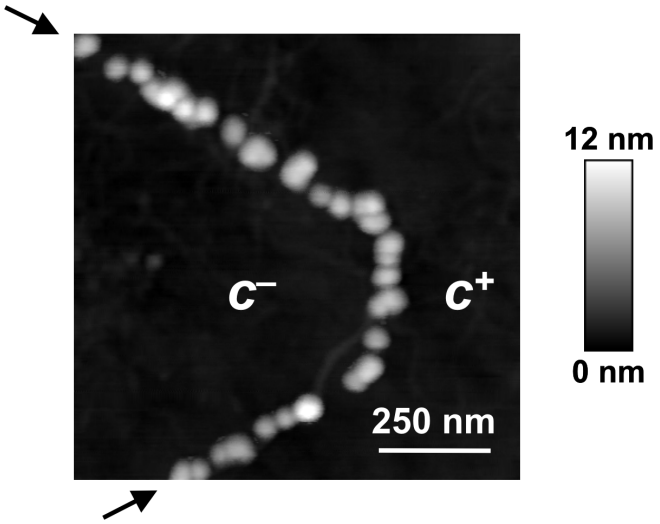

Abbildung 4.23: Anfangsstadium der Rhodaminabscheidung in Form einzelner Partikel mit Höhen um 10 nm und lateralen Abmessungen um 50 nm (inklusive Spitzenradius). Die Pfeile außerhalb des Bildes kennzeichnen die Domänengrenzenposition.

Absorption erzeugt, ist sie im Fluoreszenzbild sehr deutlich und kontrastreich zu erkennen[9]. Der Nachweis, dass es sich hier tatsächlich um einen Fluoreszenzeffekt handelt, wurde durch Bleichung der Fluoreszenz erbracht. So war beim zweiten Scan an derselben Stelle schon eine deutliche Signalreduktion im Fluoreszenzbild zu beobachten, da pro Molekül im Mittel nur eine bestimmte Anzahl von Fluoreszenzphotonen emittiert werden kann. Zu beachten ist, dass die Untergrenze der Skalierung der Signalintensität durch das Untergrundrauschen des Spektrometers beeinflusst ist, d. h. auch bei Abwesenheit von Photonen ein elektrisches Signal größer Null in Abhängigkeit von der Zahl der zu summierenden Kanäle ausgegeben wird.

4.4.2 Rhodamin 6G auf frisch gepolten Proben

Auf Proben, deren Polung maximal einige Stunden zurücklag, wurden zusätzlich zur Domänenwanddekoration noch andere reproduzierbare Einflüsse der Domänenstruktur auf die Molekülabscheidung festgestellt. Um die Analyse der Effekte nicht zusätzlich zu verkomplizieren, wurden die folgenden Untersuchungen an Proben durchgeführt, deren Domänenstrukturen ausschließlich durch partielle Erstpolung erzeugt wurden. Auf solchen Proben existiert also ein großer Bereich mit der ursprünglichen Polarisationsausrichtung des Kristalls, in welchen kleinere, genau einmal umgepolte Domänen eingebettet sind. Fer-

[9] Parameter zur Aufnahme des Bildes: Optische Leistung an Probe ca. 400 µW, NA = 1,4, 25 ms Integrationszeit pro Punkt, Bildgröße $(150\,\text{Pixel})^2$ für $(30\,\mu\text{m})^2$.

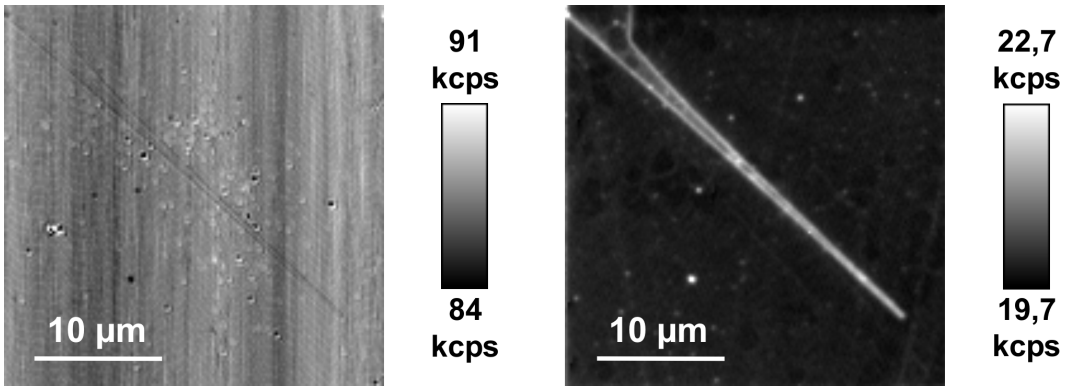

Abbildung 4.24: Konfokalmikroskopische Aufnahmen an derselben Position wie in Abb. 4.22 bei Anregung mit $\lambda = 532\,\text{nm}$ mit Immersionsöl. Links: Reflektiertes bzw. gestreutes Licht bei der Anregungswellenlänge, rechts: Fluoreszenzsignal im Bereich $558\,\text{nm} \leq \lambda \leq 628\,\text{nm}$. Die Einheit „kcps“ bezeichnet 1000 Zählimpulse pro Sekunde.

ner wurde die photochemische Deposition auf zwei unterschiedlich zur Lampe hin orientierten Proben simultan durchgeführt (Prozessparameter: 0,1 mmol/l, 20 min, Raumtemperatur). Die AFM-Untersuchungen auf diesen Proben zeigen die Abb. 4.25 und 4.26 für die ursprüngliche $+z$- und $-z$-Seite. Die beobachteten Effekte wurden in den Bildern nummeriert und sind im einzelnen:

(1) Drahtartige Domänenwanddekoration durch perlschnurartig angeordnete Nanopartikel analog zu den Proben, deren Polung bereits einige Wochen zurücklag (siehe Unterabschnitt 4.4.1).

(2) Bevorzugte Abscheidung an drei nichtbenachbarten Ecken knapp außerhalb der abgerundet-hexagonalen c^--Domänen auf der ursprünglichen $+z$-Seite (siehe Abb. 4.26 und 4.28). Auf der $-z$-Seite wurde kein vergleichbarer Effekt beobachtet. Hierfür wird im folgenden der Begriff „Eckeneffekt“ benutzt. Daraus resultieren Verdickungen, die in den Draht entlang der Domänenwand eingebettet sind.

(3) Allmähliche Zunahme der Menge des abgeschiedenen Materials auf der c^+-Domänenfläche bei Annäherung an die Domänenwand innerhalb von ca. 2 µm Abstand zu dieser. Dieser Effekt erscheint in Abb. 4.25 ($-z$-Seite) innerhalb und in Abb. 4.26 ($+z$-Seite) außerhalb der invertierten Domänen (konvexe Polygone).

(4) Starke Unterdrückung der Abscheidung auf der c^--Domänenfläche innerhalb eines Abstands von ca. 5 µm von der Domänenwand. Dies betrifft in Abb. 4.25 die Regionen außerhalb, in Abb. 4.26 innerhalb der invertierten Bereiche. Auf der $+z$-Seite erscheinen c^--Domänen mit Abmessungen kleiner als 10 µm aus diesem Grunde „leer“ (siehe Abb. 4.26 (oben)).

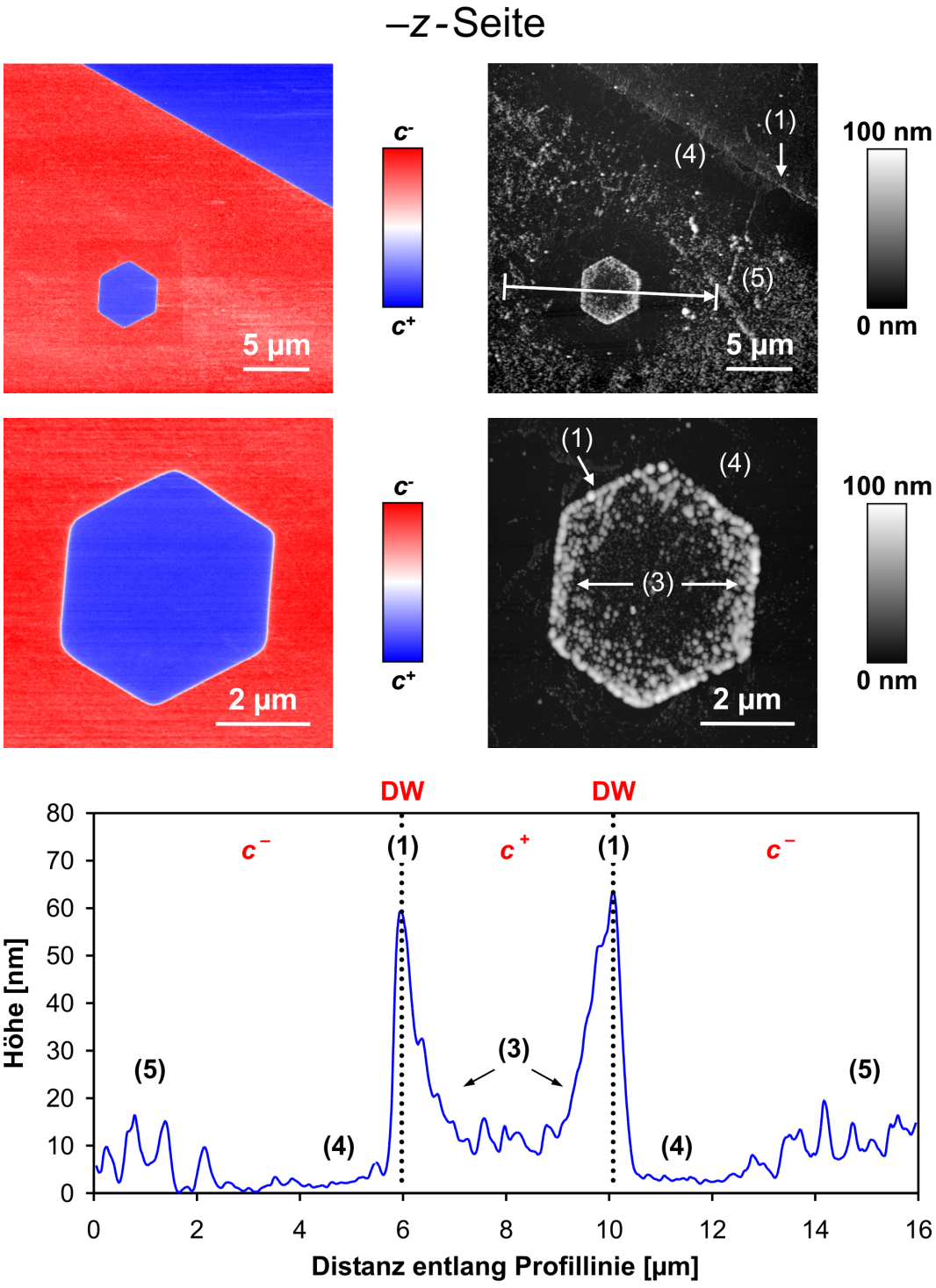

Abbildung 4.25: AFM-Bilder der photochemischen Abscheidung von Rhodamin 6G auf der ursprünglichen $-z$-Seite kurz nach der Domänenstrukturierung. Links: PFM nach der Abscheidung, rechts: Tapping-Modus-Topografie. Die Bilder in der zweiten Zeile zeigen eine vergrößerte Ansicht der hexagonalen Domäne aus den Bildern der oberen Zeile. Die Zahlen bezeichnen einzelne Effekte im Depositionsergebnis. Das unten dargestellte Profil wurde entlang der im Topografiebild oben rechts eingezeichneten Linie analysiert, wobei über 2 µm senkrecht zur Linie gemittelt wurde (siehe eingezeichnete Markierungen am Anfang und Ende der Linie).

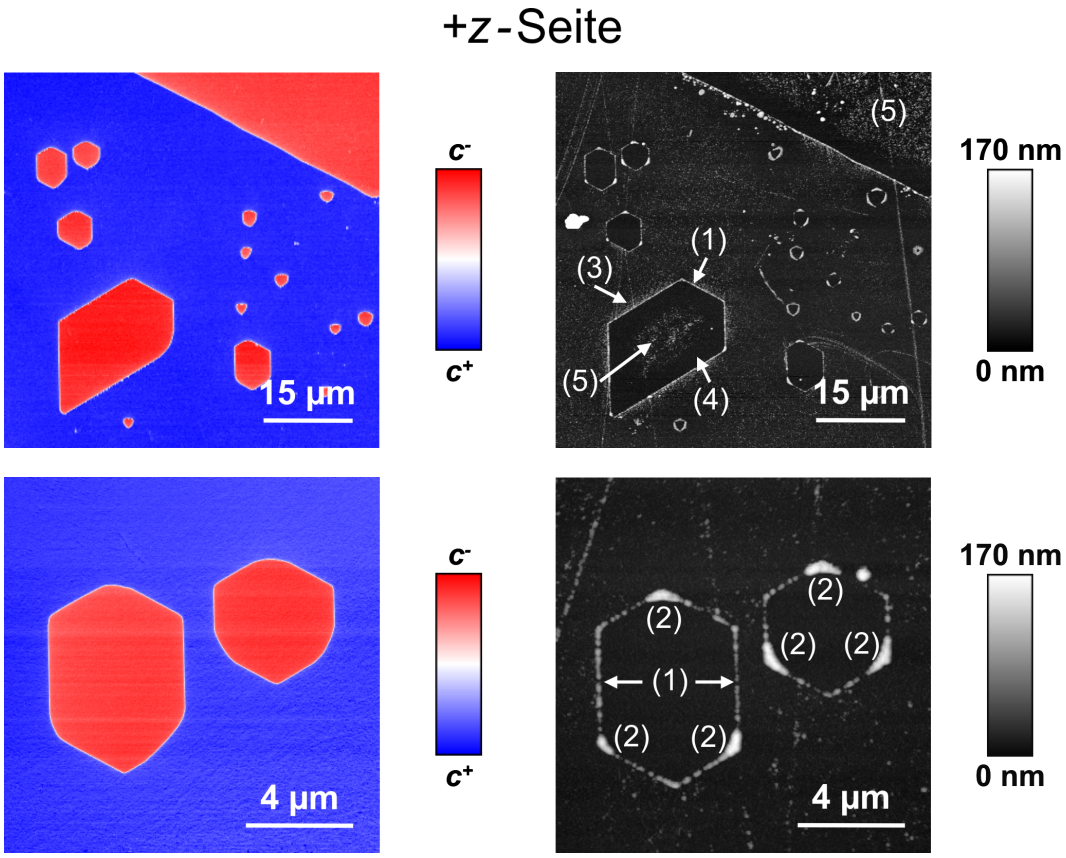

Abbildung 4.26: AFM-Bilder der photochemischen Abscheidung von Rhodamin 6G auf der ursprünglichen $+z$-Seite kurz nach der Domänenstrukturierung. Links: PFM nach der Abscheidung, rechts: Tapping-Modus-Topografie. Die Bilder in der unteren Zeile zeigen eine vergrößerte Ansicht zweier Domänen, die in den Übersichtsbildern der oberen Zeile oben links zu finden sind. Die Zahlen bezeichnen einzelne Effekte im Depositionsergebnis.

(5) Flächige, relativ raue Deposition auf c^--Domänenflächen in Abständen größer als 5 µm von der Domänenwand, d. h. außerhalb der Unterdrückungszone (4).

Mit Ausnahme des Eckeneffekts sind alle anderen beschriebenen Phänomene in dem in der Abb. 4.25 (unten) wiedergegebenen Profilschnitt erkennbar und markiert. Dabei wurde über 2 µm senkrecht zur Profillinie gemittelt. Die in den Topografiebildern der Abb. 4.26 sichtbaren langen geraden Strukturen ohne Korrelation mit der Domänenstruktur sind wahrscheinlich auf Kratzer in der Oberfläche zurückzuführen, an denen eine bevorzugte Abscheidung stattfand. Für die weiteren Betrachtungen spielen sie keine Rolle.

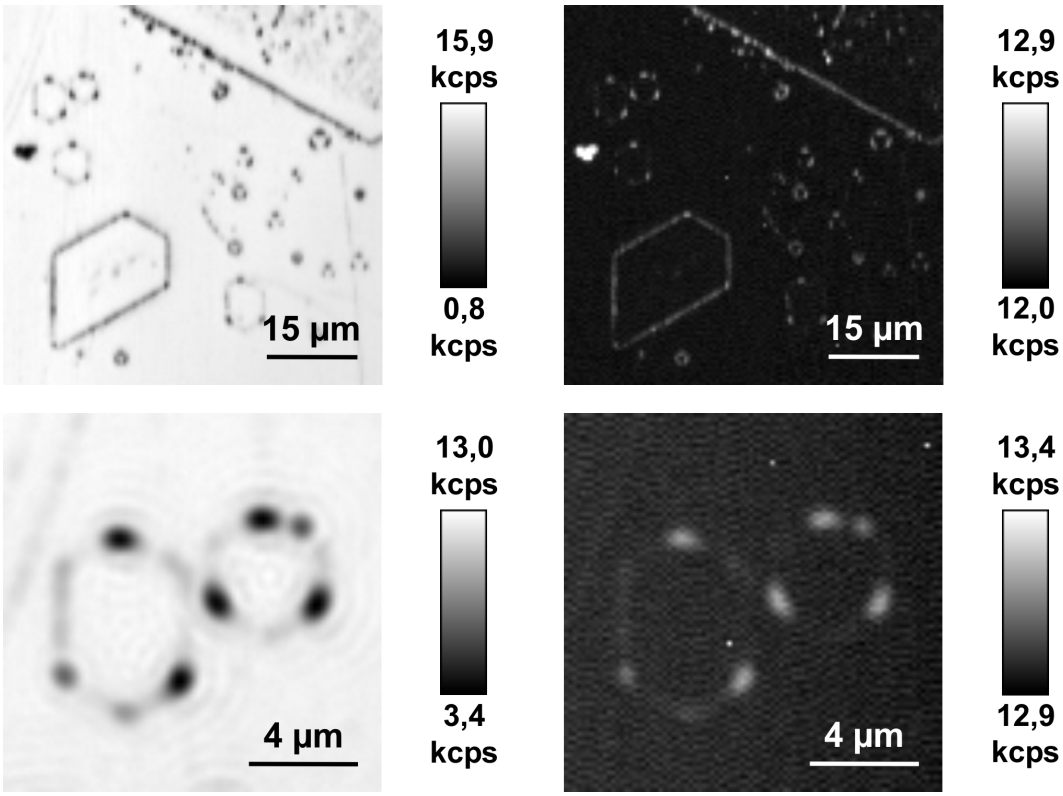

Abbildung 4.27: Konfokalmikroskopische Bilder, aufgenommen an derselben Position wie Abb. 4.26 bei Anregung mit $\lambda = 532\,\text{nm}$ ohne Immersionsöl. Links: Reflektiertes bzw. gestreutes Licht bei der Anregungswellenlänge, rechts: Fluoreszenzsignal im Bereich $559\,\text{nm} \leq \lambda \leq 606\,\text{nm}$.

Auf der $+z$-Seite wurden zusätzlich konfokalmikroskopische Bilder aufgenommen (siehe Abb. 4.27). In diesem Fall wurde allerdings auf die Benutzung von Immersionsöl verzichtet, da genau diese Molekülstrukturen noch für spätere AFM-Messungen benutzt werden sollten. Vorangegangene Beobachtungen hatten zudem gezeigt, dass das Immersionsöl die Molekülstrukturen bei längerer Einwirkungszeit anlöst. Im Vergleich zur in Unterabschnitt 4.4.1 dargestellten optischen Messung zeigte sich hier ein sehr ausgeprägter Negativkontrast bei der Anregungswellenlänge (Abb. 4.27 (links)), was an der höheren Absorption infolge der größeren Menge der hier abgeschiedenen Moleküle liegen kann. Denkbar wäre auch, dass der höhere Kontrast durch den Verlust des unter hohen Winkeln gestreuten Lichtes für die Detektion infolge der kleineren numerischen Apertur an Luft (0,92 gegenüber 1,4 in Öl) zustandekommt. Die Fluoreszenzbilder (Abb. 4.27 (rechts)) zeigen erwartungsgemäß ein höheres Signal an den Molekülstrukturen. Bei der zweiten Messung an derselben Stelle (Detailscan, Abb. 4.27 (unten)) ist bereits eine deutliche Reduktion der

Fluoreszenz infolge der Bleichung durch den ersten Scan zu bemerken[10]. Im Rahmen der beugungsbegrenzten Auflösung ist eine vollständige Korrelation mit der AFM-Topografie (Abb. 4.26 (rechts)) ersichtlich.

Für die Domänenwanddekoration (1) mit Rhodamin 6G ist anzunehmen, dass sie auf denselben Ursachen wie die Domänenwanddekoration mit Edelmetallpartikeln beruht. Dies wird durch die ähnliche Morphologie und Symmetrie der Abscheidung bezüglich der Domänenwand nahegelegt. Zudem handelt es sich um den einzigen der aufgelisteten Effekte, der auch auf nicht frisch gepolten Proben zu beobachten ist. Die Effekte (3)-(5) bilden eine weitere Gruppe, sie sind auf frisch gepolte Proben beschränkt und sowohl auf der $+z$- wie auch auf der $-z$-Seite anzutreffen (zu den möglichen Ursachen siehe Unterabschnitt 5.2.2). Der Eckeneffekt (2) nimmt eine Sonderstellung ein, da er bisher ausschließlich auf der $+z$-Seite beobachtet wurde und auch bei der Edelmetallabscheidung auftreten kann[11]. Hierzu zeigt Abb. 4.28 ein höher aufgelöstes AFM-Topografiebild auf einer anderen Probe, die mit den gleichen Parametern prozessiert wurde. Innerhalb eines stumpfwinklig gleichschenkligen Dreiecks mit gekrümmter Basis findet sich eine scharf begrenzte, konstant hohe Schicht (Höhe hier 60 nm) mit einer bis auf einzelne Partikel nicht näher auflösbaren Struktur. Auffällig an diesem Effekt ist vor allem, dass er stets nur an drei der sechs Ecken einer hexagonalen Domäne zu finden ist und eben diese bei der anschließenden PFM-Untersuchung eine abgerundete Form aufweisen. Die abgeschiedenen Moleküle scheinen die Form des Sechsecks mit scharfen Ecken gewissermaßen zu vervollständigen.

Die Beschränkung des Effekts auf drei der sechs Ecken einer typischen Domäne ist darauf zurückzuführen, dass $LiNbO_3$ statt einer hexagonalen lediglich trigonale Symmetrie besitzt. Dies bedeutet für die häufig anzutreffende sechseckige Domänenform mit Wänden parallel zur y-Achse, dass es zwei Klassen bzw. Untermengen von Ecken gibt (siehe Abb. 4.28, dort mit „A“ und „B“ bezeichnet), die sich in ihrer Lagebeziehung zur y-Achse unterscheiden. Die bevorzugte Abscheidung wie auch Abrundung war stets bei Ecken vom Typ A zu finden. Es ist bekannt, dass unter einem externen Feld genau an diesen Punkten das weitere Domänenwachstum einsetzt [43], somit dort eine hohe Mobilität der Domänenwände vorliegt. Tatsächlich zeigte sich beim Vergleich der Domänenstrukturen mittels PFM vor und nach der photochemischen Ab-

[10] Die Untergrenze der Intensitätsskala ist wiederum durch das Untergrundrauschen des Spektrometers bedingt und daher größer als Null. Die Parameter der Aufnahmen waren: Optische Leistung an Probe ca. 50 µW, NA = 0,92, 50 ms Integrationszeit pro Punkt, unbeschnittene Bildgröße $(150\,\text{Pixel})^2$ für $(80\,\mu\text{m})^2$ (Scan 1) bzw. $(25\,\mu\text{m})^2$ (Scan 2).

[11] Dieser Effekt war bei den hier vorgestellten Metallexperimenten nicht in Erscheinung getreten, da diese auf älteren Proben durchgeführt wurden.

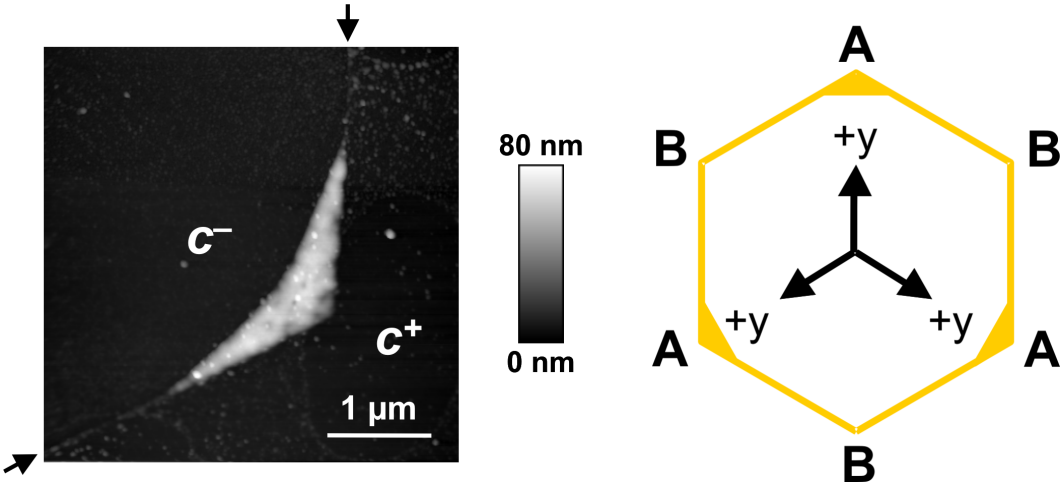

Abbildung 4.28: Links: Höher aufgelöstes AFM-Topografiebild des „Eckeneffekts“ (bevorzugte Abscheidung in unmittelbarer Nachbarschaft bestimmter Ecken von c^--Domänen). Die Pfeile außerhalb des Bildes kennzeichnen die Domänengrenzenposition. Rechts: Skizze der zwei unterschiedlichen Eckenklassen „A“ und „B“ als Folge der trigonalen Kristallsymmetrie und deren Lagebeziehung zur orthohexagonalen y-Achse.

scheidung, dass es zu Veränderungen der Domänenform gekommen war (siehe Abb. 4.29). Die Ursache dafür dürfte in der UV-Beleuchtung zu finden sein, die zur Auslösung der photochemischen Reaktion erforderlich ist. Wie in Unterabschnitt 2.2.3 beschrieben, kann mit intensivem UV-Licht oberhalb der Bandlücke eine Polung von $LiNbO_3$ auch ohne ein externes elektrisches Feld ausgelöst werden (Parameterbereiche 4 und 5). Daher ist die Annahme berechtigt, dass eine Domänenwandverschiebung an den „mobilen“ Ecken auch bei den sehr viel geringeren UV-Intensitäten der hier benutzten Quecksilberdampflampe möglich ist.

Die Beobachtungen auf Proben verschiedenen „Polungsalters“, d. h. verschiedener Zeitabstände zwischen Polung und UV-Beleuchtung zur photochemischen Deposition, zeigen allerdings eindeutig, dass mit der hier benutzten Lichtquelle solche Veränderungen nur dann ausgelöst werden konnten, wenn die Polung maximal einige Stunden zurücklag. Dieses Verhalten gibt einen Hinweis darauf, dass die Domänenwände innerhalb dieser Zeitskalen an ihrer Position stabilisiert wurden. Auf frisch gepolten Proben wurden Veränderungen der Domänenstruktur sowohl auf der $+z$-, als auch auf der $-z$-Seite beobachtet, wobei jedoch nicht Vorder- und Rückseite derselben Probe gemeint sind, sondern die lampenzugewandten Seiten zweier verschieden orientierter Kristalle. Abb. 4.29 (oben) zeigt dabei den Vergleich der PFM-Bilder vor und nach der Beleuchtung zur photochemischen Deposition für eine c^--Domäne auf der ursprünglichen $+z$-Seite, wobei an der durch den Pfeil markierten A-Ecke eine

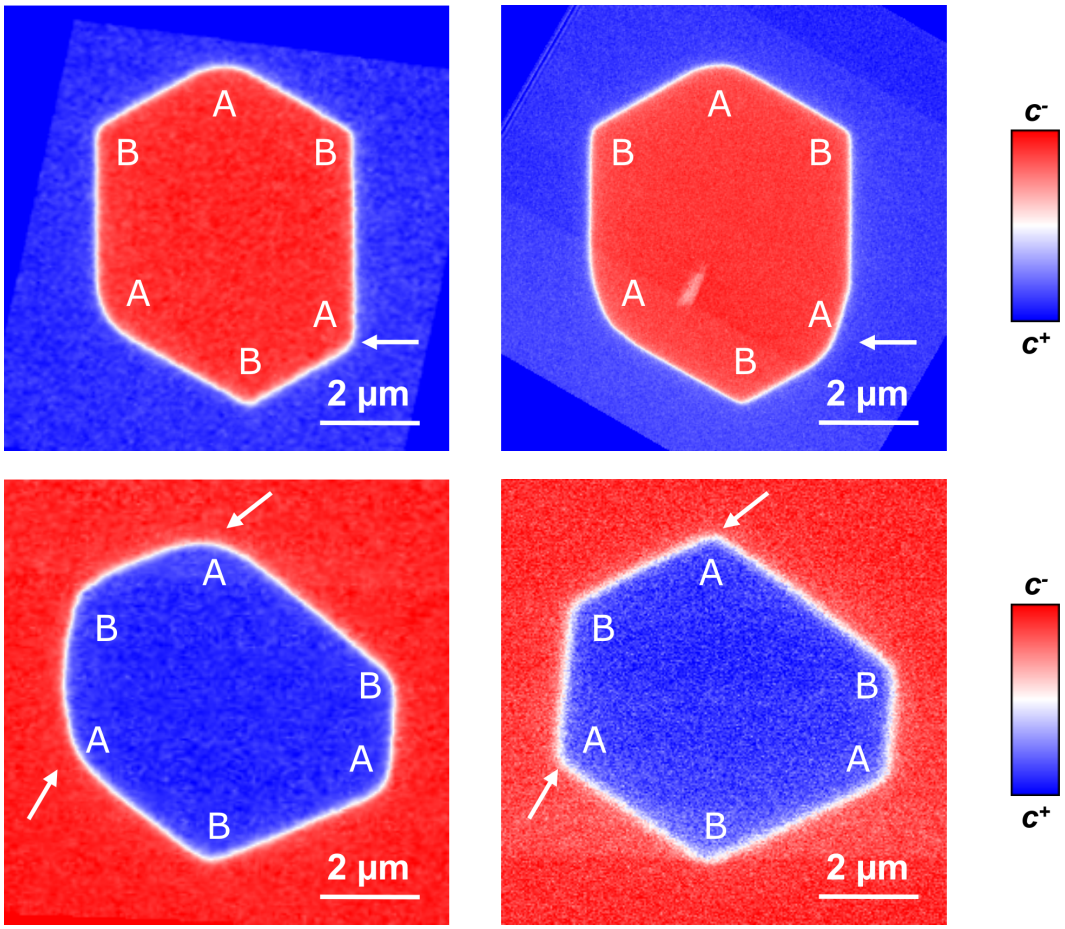

Abbildung 4.29: Veränderungen der Domänenform frisch gepolter Proben vor und nach der UV-Beleuchtung zur photochemischen Deposition. Oben: c^--Domäne auf der ursprünglichen $+z$-Seite, unten: c^+-Domäne auf der ursprünglichen $-z$-Seite, links: vor der Belichtung, rechts: nach der Belichtung. Veränderungen sind durch Pfeile markiert, die Buchstaben kennzeichnen die Klassifizierung der Ecken. Die PFM-Messungen wurden auf der lampenzugewandten Seite vorgenommen.

deutliche Schrumpfung erkennbar ist. Aus Abb. 4.29 (unten) ist für den umgekehrten Fall ersichtlich, dass eine Ausdehnung der c^+-Domäne an zwei der A-Ecken stattgefunden hat. Aus diesen Resultaten geht ebenfalls hervor, dass die UV-induzierte Domänenwandverschiebung nicht alle A-Ecken gleichermaßen betrifft, also im konkreten Fall von weiteren Faktoren abhängt.

Obwohl es also in beiden Fällen zu einer an den A-Ecken lokalisierten Vergrößerung der c^+-Domänenfläche kommt (einmal durch Schrumpfen, einmal durch Ausdehnen des invertierten Bereiches) wurde die bevorzugte Abscheidung an den Ecken nur auf der ursprünglichen $+z$-Seite, also für schrumpfende c^--Domänen beobachtet. Dabei ist die Abscheidung in dem Bereich, den die sich verschiebende Domänenwand überstreicht, besonders effektiv. Der ge-

naue Vergleich von PFM- und Topografiebild der Abb. 4.26 (oben) zeigt, dass sich die Veränderungen an manchen Stellen sogar nach Abschalten des UV-Lichts fortgesetzt haben. Einige kleinere Domänen, deren Wandpositionen in der Topografie anhand der deponierten Moleküle noch ersichtlich sind, fehlen im PFM-Bild sogar vollständig.

4.4.3 Beta-Amyloid-Proteine

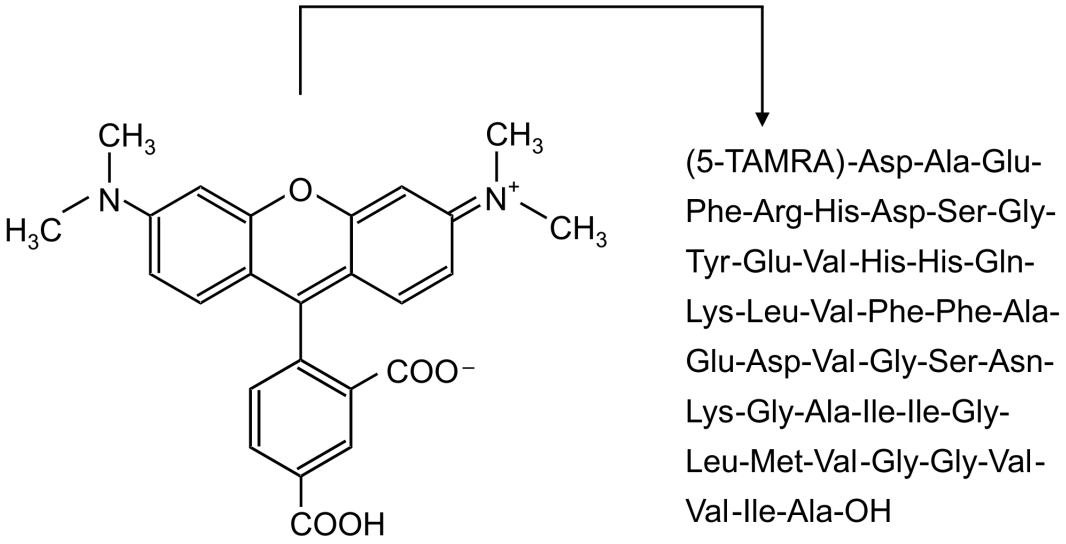

Abbildung 4.30: Links: Struktur des 5-TAMRA-Farbstoffmoleküls, rechts: Struktur des mit diesem Farbstoff markierten β-Amyloid-Proteins Aβ1-42 (nach [173]). Die dreibuchstabigen Abkürzungen bezeichnen einzelne Aminosäuren (siehe Fußnote 12).

Da die Methode der photochemischen Deposition erfolgreich von Edelmetall- bzw. Edelmetallkomplexionen auf organische ionische Farbstoffmoleküle übertragen werden konnte, lag es nahe, auch noch größere und schwerere Moleküle zu testen. Dabei waren im Hinblick auf mögliche Anwendungen von Ferroelektrika in biologischen Systemen insbesondere Biomoleküle von Interesse. Für die ersten Versuche in dieser Richtung wurden *β-Amyloid*-Proteine benutzt. Von diesen ist bekannt, dass sie sich in den Ablagerungen *(Plaques)* in den Gehirnen von Alzheimer-Patienten befinden [174]. In den letzten Jahren sind diese Polypeptide auch Untersuchungsgegenstand diverser AFM-Untersuchungen geworden, die sich z. B. mit der Abhängigkeit der Aggregation von äußeren Parametern [175] oder der hochauflösenden Abbildung beschäftigten [176]. Für die biologische Wirkung ist dabei der Konformationszustand entscheidend. Dieser reicht von wasserlöslichen Oligomeren über Fasern unterschiedlicher Länge bis hin zu

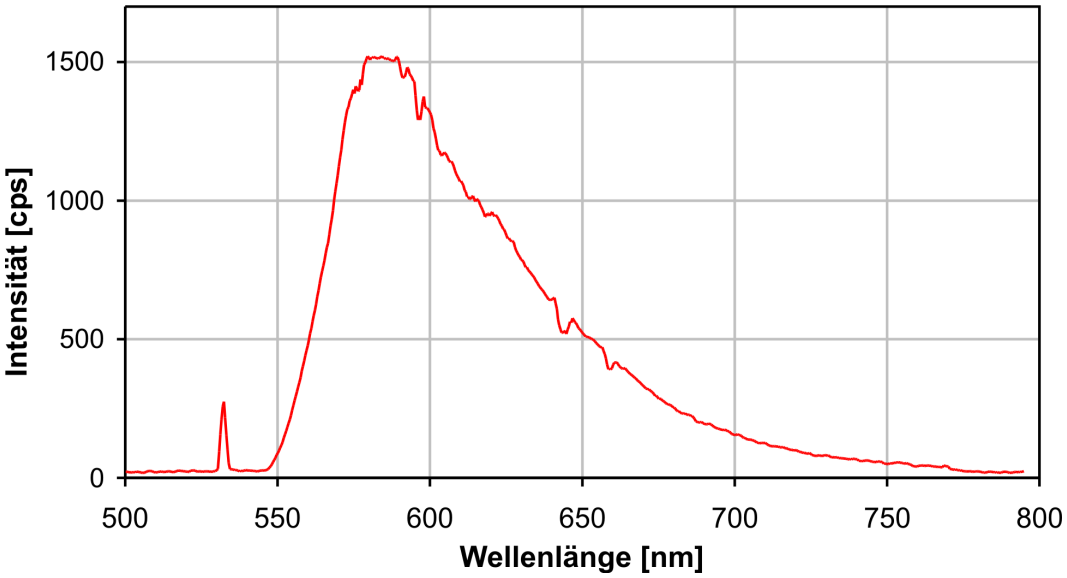

Abbildung 4.31: Fluoreszenzspektrum des 5-TAMRA-Markierungsfarbstoffs, aufgenommen durch den 555 nm-Langpassfilter. Bei 532 nm ist das abgeschwächte Anregungslicht erkennbar.

unlöslichen Faseraggregaten. Es werden zwei Varianten nach der Anzahl der im Monomer enthaltenen Aminosäuren (40 oder 42) unterschieden, wobei für die hier beschriebenen Versuche die längere Variante Aβ1-42 benutzt wurde.

Um wiederum eine fluoreszenzmikroskopische Detektion zu ermöglichen, wurden mit dem Farbstoff „5-TAMRA“ (5-Carboxytetramethylrhodamin) markierte Proteine von *Anaspec* (Katalognummer 60476-01) bezogen. Entsprechend dem Datenblatt liegen Absorptions- und Emissionsmaximum des Farbstoffs bei 544 nm und 572 nm [173]. Eine ausreichend effektive Anregung ist auch bei 532 nm immer noch möglich. Die Struktur der fluoreszenzmarkierten Proteine zeigt Abb. 4.30[12], das Fluoreszenzspektrum Abb. 4.31. Da die in Pulverform gelieferten Proteine bereits in einer wasserunlöslichen Konformation vorlagen, war es nötig, diese Strukturen zunächst aufzubrechen[13]. Dazu wurden 50 µg der Proteine in 60 µl wässriger Ammoniumhydroxidlösung (NH_4OH, 1% Konzentration) suspendiert und für etwa eine Minute ins Ultraschallbad eingebracht. Diese Suspension wurde dann mit 0,29 ml

[12]Die Abkürzungen der Aminosäuren bedeuten: Asp: Asparaginsäure, Ala: Alanin, Glu: Glutaminsäure, Phe: Phenylalanin, Arg: Arginin, His: Histidin, Ser: Serin, Gly: Glycin, Tyr: Tyrosin, Val: Valin, Gln: Glutamin, Lys: Lysin, Leu: Leucin, Asn: Asparagin, Ile: Isoleucin, Met: Methionin.

[13]Die im folgenden beschriebenen Präparationsschritte wurden von Frau Deepikaa Menon im Rahmen eines Laborpraktikums im Januar und Februar 2010 unter Betreuung des Autors erarbeitet und durchgeführt.

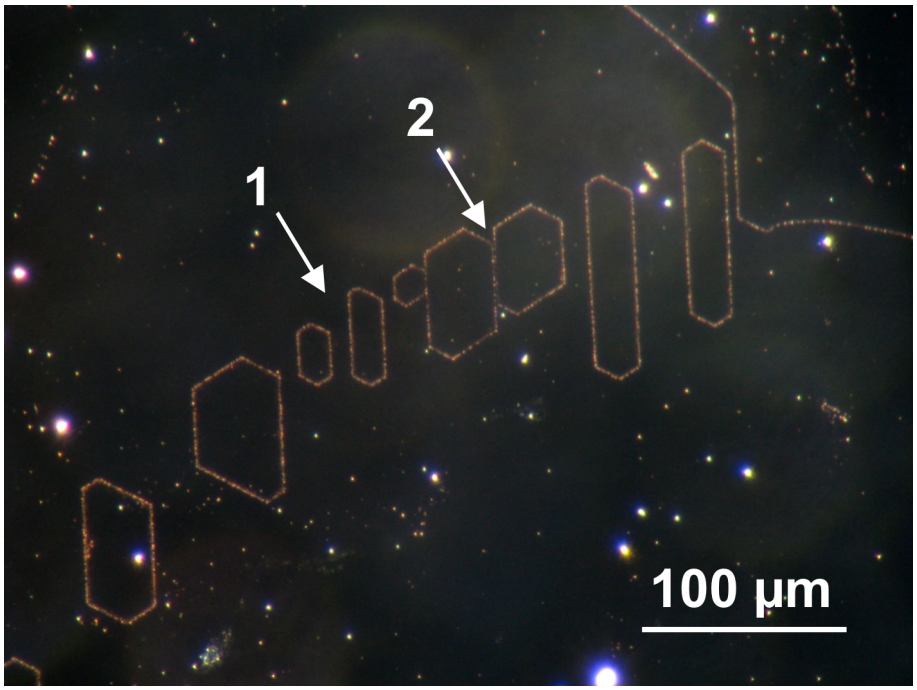

Abbildung 4.32: Dunkelfeldmikroskopie-Übersichtsbild nach der Anwendung der photochemischen Depositionsmethode auf eine Lösung fluoreszenzmarkierter β-Amyloid-Proteine in Phosphatpuffer. Eine Dekoration an den Domänenwänden in der Farbe der Fluoreszenzmarkierung ist erkennbar. Die Pfeile kennzeichnen die Positionen der folgenden AFM- und Konfokalbilder.

Phosphatpuffer[14] verdünnt. Diese Pufferlösung dient zur Stabilisierung des pH-Wertes, welcher wiederum den Konformationszustand der Proteine beeinflusst. Das Emissionsspektrum des Markierungsfarbstoffs ist mit demjenigen von Rhodamin 6G vergleichbar und erlaubt die Weiterbenutzung der Spektrometereinstellungen für die Fluoreszenzmikroskopie.

Abb. 4.32 zeigt eine dunkelfeldmikroskopische Aufnahme, welche nach einer Belichtung von 35 min Dauer bei Raumtemperatur und ca. 1,5facher Standard-Lichtintensität auf einem $LiNbO_3$-Substrat vorgenommen wurde, dessen Polung eine Woche zurücklag. Augenscheinlich wurde eine Bedeckung der Domänengrenzen analog zur Abscheidung von Edelmetallen oder Rhodamin 6G (auf älteren Proben) erzielt. Farblich entsprechen diese Abscheidungen dem Fluoreszenzfarbstoff. Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop zeigten, dass die Abscheidung in Form isolierter, nicht zusammengewachsener Partikel erfolgte und auf die c^+-Regionen nahe der Domänenwände beschränkt war (siehe Abb. 4.33 (oben)). Erst höher auflösende Untersuchungen zeigten, dass die c^--Domänen von einem etwa 4 nm hohen Film flächig bedeckt waren (siehe

[14]Eine Mischung von Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat und Dinatriumhydrogenphosphat-Heptahydrat in Wasser.

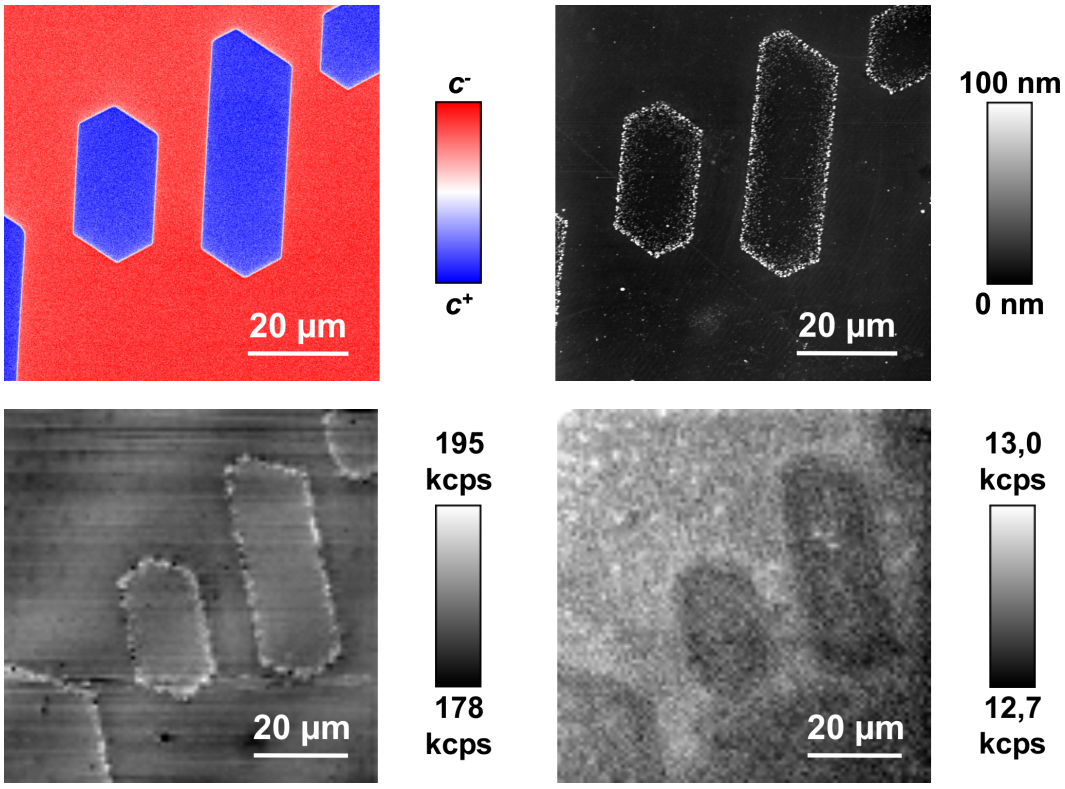

Abbildung 4.33: Detailliertere Untersuchungen an Position 1 aus Abb. 4.32. Oben: Rasterkraftmikroskopie (links: PFM, rechts: Topografie nach Abscheidung), unten: Konfokalmikroskopie (links: Reflektiertes bzw. gestreutes Licht bei der Anregungswellenlänge, rechts: Fluoreszenzsignal im Bereich 559 nm $\leq \lambda \leq$ 606 nm).

Abb. 4.34). Die konfokalmikroskopische Untersuchung[15] zeigte dabei überraschenderweise und reproduzierbar, dass von den farbigen Partikeln kein Fluoreszenzsignal oberhalb der Rauschgrenze erzeugt wurde, wohingegen der im Dunkelfeldmikroskop unsichtbare Film auf den c^--Domänen deutlich fluoreszierte (siehe Abb. 4.33 (unten)). Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass es sich bei den Partikeln auf c^+-Domänen lediglich um einen parasitären Effekt handelt, an dem nur verhältnismäßig wenig markierte Amyloid-Proteine beteiligt sind. Dies konnte in einem weiteren Versuch bestätigt werden, bei welchem lediglich die reine Pufferlösung ohne Amyloid-Proteine in die Küvette gefüllt wurde. Auch hier zeigte sich die Partikelabscheidung auf den c^+-Domänen, selbstverständlich in diesem Fall ohne die durch den Farbstoff verursachte Rotfärbung.

Das Hauptresultat dieses Versuches ist folglich, dass die photochemische Prozessierung, angewandt auf eine Amyloidlösung, zu einer flächigen

[15] Parameter der Aufnahme: Optische Leistung an Probe ca. 400 µW, NA = 0,92 (kein Immersionsöl), 25 ms Integrationszeit pro Punkt, Bildgröße (100 Pixel)^2 für (80 µm)^2.

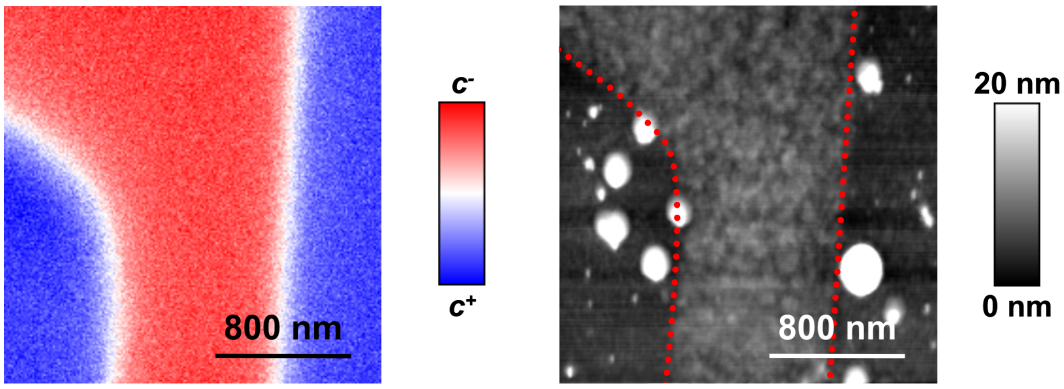

Abbildung 4.34: Höher aufgelöste AFM-Untersuchungen an Position 2 aus Abb. 4.32. Links: PFM, rechts: Topografie nach Abscheidung. Auf der c^--Domänenfläche ist ein im Mittel etwa 4 nm hoher Film zu erkennen. Abscheidungen in Form größerer, isolierter Partikel befinden sich auf der c^+-Seite der Domänenwand. Zur Orientierung wurden die Domänengrenzen als rot punktierte Linien ins rechte Bild übernommen.

Bedeckung der c^--Domänen im Bereich einiger Nanometer führt. Eine Pufferlösung kann dabei zusätzliche Abscheidungen bewirken. Allerdings ist nach derzeitigem Kenntnisstand nicht sicher, ob nicht auch eine Zersetzung der Biomoleküle durch die UV-Bestrahlung stattfindet. In diesem Fall könnte der Film auch aus Bruchstücken des ursprünglichen Proteins bestehen. Die Bildung von Fasern wurde in keinem dieser Experimente beobachtet.

5 Diskussion

5.1 Domänenwanddekoration auf $LiNbO_3$

5.1.1 Zusammenfassung der experimentellen Befunde

Der Haupteffekt bei der Ausführung der Ferroelektrischen Lithografie auf $LiNbO_3$ war die *Domänenwanddekoration* in Form perlschnurartig angeordneter Nanopartikel, die photochemisch aus wässrigen Edelmetallsalz- oder Rhodaminlösungen abgeschieden werden konnten. Auf transiente Effekte und den Sonderfall β-Amyloid wird später eingegangen (siehe Abschnitte 5.2 und 5.3). Die Deposition entlang der Domänenwände erfolgt auf Proben, deren Polung mehr als eine Woche zurücklag, für Silber, Gold, Platin und Rhodamin 6G unabhängig vom abzuscheidenden Material mit sehr ähnlicher Morphologie. Daher ist anzunehmen, dass dieser Effekt auf fundamentale Eigenschaften des ferroelektrischen Substrats zurückgeht. Zumindest bei der initialen Nukleation der Partikelkeime handelt es sich um Reduktionsreaktionen mit Elektronen, die vom Ferroelektrikum bereitgestellt werden. Am weiteren Partikelwachstum können auch autokatalytische Effekte beteiligt sein, die ohne eine Elektronenversorgung aus dem Substrat auskommen.

Die bei perowskitischen Ferroelektrika zu beobachtenden photochemischen Effekte wie die flächige Bedeckung der c^+-Domänen (bei Beleuchtung oberhalb der Bandlücke) und c^--Domänen (bei Beleuchtung mit noch höheren Photonenenergien) mit metallischen Nanopartikeln konnten unter Berücksichtigung der Bandverbiegung in der Raumladungszone infolge der internen Abschirmung erfolgreich erklärt werden. Eine besondere Rolle kommt dabei der *Stern*-Schicht auf der Oberfläche zu. Erste Erklärungsansätze für die Domänenwanddekoration auf undotiertem CLN und NSLN unter Beleuchtung oberhalb der Bandlücke beriefen sich auf die dominierende externe Abschirmung in diesem Material, wodurch nur an den Domänenwänden eine effektive Trennung der erzeugten Elektron-Loch-Paare durch das dort stark erhöhte elektrostatische Feld erfolgt (siehe Unterabschnitt 2.3.2).

Eigene Versuche haben deutlich gemacht, dass die Magnesium-Dotierung in CLN die Effektivität der Domänenwanddekoration deutlich erhöht, zumindest in Verbindung mit einer Beleuchtung durch eine Quecksilber-Hochdrucklampe. Dabei erfolgte die Abscheidung im Rahmen der Messgenauigkeit (ca. 50 nm) symmetrisch zur Domänenwand innerhalb eines Streifens, dessen Breite von der Konzentration der Salzlösung abhängt, jedoch 150 nm nicht unterschreitet. Die Literaturdaten zur Domänenwandbreite in $LiNbO_3$ streuen relativ stark, allerdings kann davon ausgegangen werden, dass der Polarisationswechsel innerhalb von maximal 10 nm erfolgt (siehe Tabelle 2.2). Die Abscheidungszone ist also stets deutlich breiter als die Domänenwand, und es finden sich auch Partikel auf der c^--Seite. Ein zusätzliches Feld in z-Richtung bis etwa 600 V/mm hatte keine Auswirkungen auf die Abscheidung, außerdem verhielten sich Oberflächen- und Volumendomänen gleich. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die lampenabgewandte Seite bei $\lambda = 300$ nm nur noch von etwa 1/1000 der eingestrahlten Intensität erreicht wird. Bei noch kürzeren Wellenlängen ist der Kristall praktisch undurchsichtig, die Rückseite sollte sich also wie im unbeleuchteten Fall hochisolierend verhalten. Vergleichsexperimente mit UV-LED-Beleuchtung bei $\lambda = 285$ nm zeigen qualitativ dieselbe Domänenwanddekoration wie bei Benutzung der Quecksilberdampflampe, wenn auch bei verringerter Gesamtmenge des abgeschiedenen Materials. Der grundlegende Charakter der Domänenwanddekoration ist also durch das kürzerwellige UV-Licht bedingt, welches nur in einen Teil der gesamten Probendicke eindringt.

5.1.2 Schlussfolgerungen aus der elektrostatischen Feldverteilung

Ein möglicher Erklärungsansatz für die Domänenwanddekoration geht davon aus, dass infolge der dominierenden externen Abschirmung in $LiNbO_3$ die Trennung der photoinduzierten Elektron-Loch-Paare an den Domänenwänden besonders effektiv erfolgt (siehe Unterabschnitte 2.1.2 und 2.3.2). Hierfür ist es sinnvoll, zunächst den Verlauf des elektrostatischen Feldes innerhalb der Probe etwas detaillierter zu betrachten. Unter Vernachlässigung der internen Abschirmung kann relativ einfach das elektrostatische Feld im Ferroelektrikum, welches zur Separation von photoinduzierten Ladungsträgerpaaren führt, berechnet werden (siehe Anhang).

Dazu ist allerdings als kritischer Parameter ein bestimmter Abstand der Kompensationsladungen von der intrinsischen Oberflächenladungsdichte anzusetzen. Zu diesem trägt zum einen der Radius der schirmenden Ionen, zum an-

deren aber auch die Dicke einer paraelektrischen Oberflächenschicht des Ferroelektrikums bei. Beiträge der internen Abschirmung, sofern vorhanden, werden vernachlässigt. Die einfachste Geometrie, für die solche Betrachtungen sinnvoll sind, ist unendlich weit in Längsrichtung der Domänenstreifen ausgedehntes periodisch gepoltes $LiNbO_3$. In diesem Fall verbleiben lediglich zwei unabhängige Variablen (x in Richtung quer zu den Streifen, z parallel bzw. antiparallel zur polaren Achse). Die Komponente E_y ist aus Symmetriegründen Null. Hierfür wurde in [24] und [23] ein *Fourier*-Ansatz für das elektrostatische Potential gewählt. Es ist aber auch möglich, ausgehend von der Ladungsdichteverteilung in dieser Geometrie, Feld und Potential direkt durch Integration zu bestimmen (siehe Anhang). Für den vollständig abgeschirmten Fall ergeben sich mit dem im Anhang entwickelten Formelwerk die in Abb. 5.1 gezeigten Verläufe für eine Periodenlänge von 10 µm und einem Tastverhältnis von 1, d. h. mit jeweils 5 µm breiten Domänenstreifen[1]. Eine anschauliche Darstellung des Feldverlaufes in der x,z-Ebene zeigt die vektorielle Darstellung in Abb. 5.2. Da das Material als in y-Richtung unendlich ausgedehnt vorausgesetzt wurde, ist die Feldverteilung unabhängig von der tatsächlichen y-Position. In beiden Abbildungen wurde zur Orientierung eine Zone von 150 nm Breite symmetrisch zur Domänenwand markiert, welche der geringsten beobachteten Strukturbreite der Domänenwanddekoration entspricht.

Wie ersichtlich, konzentriert sich der Bereich höherer Feldstärken um die Domänenwandposition und nahe der Oberfläche. Dabei verhalten sich die x-Komponente symmetrisch und die z-Komponente antisymmetrisch bezüglich einer Spiegelung an der Domänenwand. Wird deren Dicke mit Null angenommen, d. h. ein schlagartiger Vorzeichenwechsel in der Polarisationsladungsdichte wie auch in der komplementären Abschirmladungsdichte vorausgesetzt, so divergieren beide Komponenten an der Domänenwandposition für eine Annäherung an die Oberfläche ($z \to 0$). Wird dagegen eine endlich breite Domänenwand durch einen linearen Übergang der Ladungsdichte von einem Polungszustand in den anderen entlang ihrer Dicke in x-Richtung modelliert, so verschwindet die Singularität. Allerdings werden in diesem Fall maximale Feldstärken in der Größenordnung von 100 kV/mm vorausgesagt, was etwa der 15fachen Koerzitivfeldstärke entspräche. Es ist fraglich, ob das einfache Modell hier noch brauchbar ist, bzw. ob Modifikationen in der externen oder auch internen Abschirmung in der Realität derartig hohe Feldstärken vermeiden.

[1] Weitere Parameter: Abstand der Abschirmschicht-Polarisationsladungsdichte $h = 0{,}25\,\text{nm}$, Spontanpolarisation $P_S = 70\,\mu\text{C/cm}^2$, relative Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_x = 84$, $\varepsilon_z = 30$.

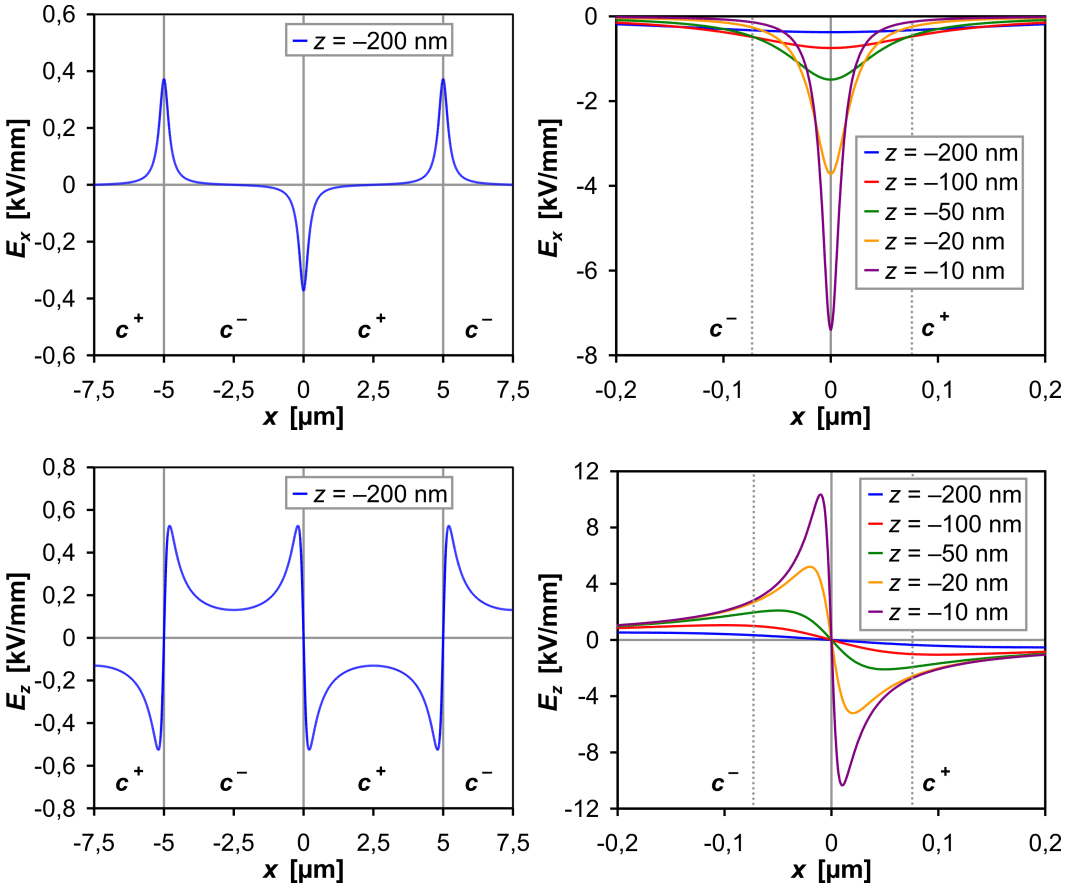

Abbildung 5.1: Verlauf der Komponenten E_x (oben) und E_z (unten) der elektrostatischen Feldstärke in unendlich ausgedehntem, periodisch gepoltem Lithiumniobat (Periodenlänge 10 µm) unter der Annahme vollständiger externer Abschirmung. Links: Feldverlauf über 1,5 Perioden in 200 nm Tiefe unter der Probenoberfläche bei $z = 0$), rechts: Feldverlauf in der Umgebung der Domänengrenze bei $x = 0$ für verschiedene Tiefen. Die vertikalen punktierten Linien verdeutlichen die minimale beobachtete Abscheidungszone von 150 nm symmetrisch zur Domänenwand.

Für die in den Abb. 5.1 und 5.2 dargestellten Feldverläufe, welche für Abstände ≥ 10 nm von der Oberfläche berechnet wurden, spielen diese Erwägungen jedoch keine nennenswerte Rolle. Die Berücksichtigung einer Wanddicke von 10 nm hätte für diese Darstellungen lediglich unwesentliche Korrekturen zur Folge.

Vollständigkeit der externen Abschirmung

Berechnungen des elektrostatischen Potentials *außerhalb* des Ferroelektrikums mit derselben Methode (siehe Anhang) zeigen eine starke Sensitivität des Resultats auf die Vollständigkeit der Abschirmung analog zu den Darlegungen in [24]. Dadurch ist es prinzipiell möglich, durch Analyse von KPFM-Messungen

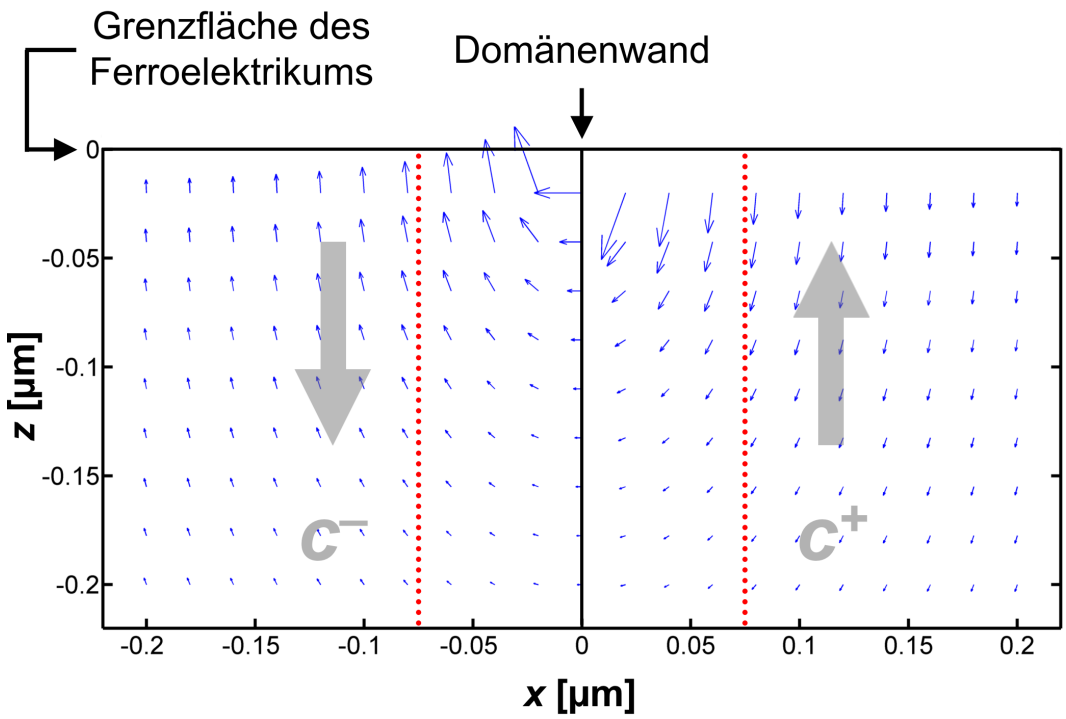

Abbildung 5.2: Vektorielle Darstellung der elektrostatischen Feldstärke in der x,z-Ebene nahe einer Domänenwand in $LiNbO_3$ bei vollständiger externer Abschirmung. Die Pfeillänge entspricht dem Betrag der elektrischen Feldstärke. Die punktierten roten Linien markieren die minimale Abscheidungszone von 150 nm Breite um die Wand.

auf der freien ferroelektrischen Oberfläche auf die Abschirmverhältnisse zu schließen. Problematisch ist hierbei, dass (unbeleuchtetes) $LiNbO_3$ ein sehr guter Isolator ist, somit zusätzlich eingebrachte Ladungen auf der Oberfläche lange verbleiben können und das Ergebnis beeinflussen. Bisher veröffentlichte Daten zu KPFM-Messungen auf der $LiNbO_3$-Oberfläche ergeben kein konsistentes Bild (siehe Unterabschnitt 2.4.2). Bei eigenen Messungen zeigte sich auf der lösemittelgereinigten Oberfläche des Mg:CLN-Standardmaterials unter Umgebungsbedingungen ein reiner Domänen*flächen*kontrast von ca. 1,7 V, wobei 50 % Kontraständerung über eine Länge von ca. 70 nm entfielen[2] und das höhere Potential auf c^--Domänen beobachtet wurde. Dies entspricht den Erwartungen für den vollständig abgeschirmten Fall, sowohl nach eigenen Berechnungen als auch nach der Methode in [24]. Bereits Abweichungen der Größenordnung 10^{-4} vom vollständig abgeschirmten Zustand sollten sich aufgrund der hohen Spontanpolarisation im Potentialverlauf bemerkbar machen. Daher kann aus den eigenen Messungen in Verbindung mit den Simulationen auf

[2]Dieser Wert ist sehr wahrscheinlich durch den Spitzenradius und die einfache kraftsensitive *Kelvin*-Detektion bedingt und nicht als Messwert für die Domänenwanddicke zu verstehen.

eine sehr genaue Einhaltung der vollständigen Abschirmung geschlossen werden. Allerdings sind Einflüsse einer möglichen, wenn auch geringen, internen Abschirmung in den Modellrechnungen nicht enthalten.

Ladungsträgertrennung und -migration

Die Generationsrate von Elektron-Loch-Paaren, die durch Absorption von Photonen mit Energien oberhalb der Bandlücke angeregt werden, klingt mit der Intensität des einfallenden Lichtes exponentiell in die Probentiefe (negative z-Richtung in der Bezeichnungsweise der Feldberechnungen) ab. Mehr als 99 % der Ladungsträger werden innerhalb des Fünffachen der $1/e$-Abklinglänge der Intensität erzeugt. Diese Abklinglänge, d. h. der Reziprokwert des Absorptionskoeffizienten, ist stark wellenlängenabhängig, wobei der letzte aus den optischen Transmissionsmessungen (siehe Abschnitt 3.3) sinnvoll extrapolierbare Wert für Mg:CLN bei 40 µm für $\lambda = 300\,\mathrm{nm}$ liegt. Für kürzere Wellenlängen sind wenig experimentelle Daten bekannt, was wahrscheinlich in der Schwierigkeit der entsprechenden Messungen begründet ist. In [80] wird für die Abklinglänge bei $\lambda = 244\,\mathrm{nm}$ ca. 15 nm angegeben, wobei sich diese Angabe auf undotiertes CLN bezieht. Die Abklinglänge bzw. der Absorptionskoeffizient können in diesem Wellenlängenbereich folglich über mehr als drei Größenordnungen variieren. Zudem kann die Magnesiumdotierung noch unbekannte Auswirkungen auf die Absorption im kürzerwelligen UV haben. Experimentell gesichert ist lediglich die Verschiebung der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen, ohne dass im Transparenzbereich unter der Bandlücke zusätzliche messbare Absorptionspeaks erscheinen (siehe Unterabschnitt 2.2.2).

Konkurrierend zur Generation findet die Rekombination der Ladungsträgerpaare statt, sofern diese nicht durch ein elektrisches Feld getrennt werden. Eine höhere Feldstärke bringt dabei eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Ladungsträger mit sich, der Rekombination zu entgehen. Dabei werden Elektronen und Löcher entsprechend der Feldorientierung von ihrem Entstehungsort in entgegengesetzte Richtungen abtransportiert. Die Situation präsentiert sich analog zu einem beleuchteten Halbleiter-pn-Übergang (Photodiode bzw. Solarzelle). Das elektrische Feld zur Ladungsträgertrennung wird hier jedoch nicht durch verschieden dotierte Materialschichten, sondern durch die Kombination von Polarisations- und Abschirmladungsdichten erzeugt und weist die in den Abb. 5.1 und 5.2 dargestellte Gestalt auf.

Es liegt nun nahe, den Ladungsträgertransport mit den Drift-Diffusionsgleichungen der Halbleiterphysik zu behandeln. Dadurch könnte die

Position derjenigen Bereiche ermittelt werden, in welchen sich Elektronen an der Oberfläche akkumulieren. Diese Orte hoher Elektronenkonzentration ließen sich anschließend mit der experimentell ermittelten reaktiven Zone für Reduktionsreaktionen vergleichen. Allerdings liegen die Schwierigkeiten hierfür in der Aufstellung geeigneter Randbedingungen, die den Übertritt der Elektronen ins ionische Medium (in bzw. durch die *Stern*-Schicht) oder auf bereits nukleierte Metall- oder Molekülpartikel realistisch beschreiben. Zum anderen wären spezielle Effekte zu berücksichtigen, die $LiNbO_3$ von üblichen Halbleitern unterscheidet, wie z. B. der volumenphotovoltaische Strom[3] [177] oder Einflüsse der Fe^{2+}/Fe^{3+}-Fallenzustände und Polaronen [178]. Eine weitere wichtige Rolle für solche Modellierungen spielen die *Beweglichkeiten* der Elektronen und Löcher. Diesbezüglich wurde für die elektronische Beweglichkeit ein starker Einfluss der Magnesiumdotierung festgestellt, welche diesen Parameter von $0{,}8\,\mathrm{cm^2/Vs}$ um drei Größenordungen auf $830\,\mathrm{cm^2/Vs}$ erhöhte[4] [179].

Trotz dieser Fragen, die vor einer konsequenten quantitativen Simulation zu klären wären, können aus dem charakteristischen Feldverlauf bereits einige qualitative Informationen entnommen werden. So ist die höchste Feldstärke nahe der Oberfläche in der Umgebung der Domänenwände zu finden. Dort ist es folglich am wahrscheinlichsten, dass die Ladungsträgerpaare nicht rekombinieren, sondern getrennt werden. Um möglichst viele Elektronen für Reduktionsreaktionen zur Verfügung zu stellen, sind für diesen Prozess kurze optische Abklinglängen bzw. eine hohe Absorption günstig, da solche Photonen mehr Ladungsträgerpaare in oberflächennäheren Schichten erzeugen. Für einen Transport der in einer bestimmten Tiefe erzeugten Ladungsträger zur Oberfläche ist die z-Komponente des Feldes verantwortlich. Elektronen werden infolge ihrer negativen Ladung zur Oberfläche hin bewegt, wenn E_z negativ ist, also auf der c^+-Seite der Domänenwand. Eine hohe negative Feldstärke sorgt dabei für kurze Driftzeiten, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationen vor Erreichen der Oberfläche sinkt. Die x-Position des Minimums von E_z rückt dabei mit steigender Annäherung an die Oberfläche immer dichter an die Domänenwand heran (siehe Abb. 5.1 (rechts unten)). Wird eine endliche Domänenwandbreite d_W berücksichtigt, so liegt das Feldminimum in unmittelbarer Nähe der Oberfläche bei $d_W/2$, also weniger als 5 nm neben der Wand. Dort

[3] Dabei handelt es sich um einen nur in nichtzentrosymmetrischen Materialien auftretenden stationären Stromfluss unter homogener Beleuchtung. Dieser Effekt ist insbesondere für die Modellierung photorefraktiver Prozesse bei der Bestrahlung mit Photonenenergien unterhalb der Bandlücke von Bedeutung.

[4] In Verbindung mit einer zusätzlichen Chromdotierung, gemessen bei $\lambda = 355\,\mathrm{nm}$ und Raumtemperatur.

ist eine hohe Konzentration von Elektronen zu erwarten. Ein spiegelbildliches Verhalten sollte sich für die Löcher auf der c^--Seite der Wand ergeben. Aus der feldabhängigen Driftbewegung folgt, dass Elektronen die Oberfläche stets auf der c^+-Seite der Domänenwand erreichen müssen. Die beobachtete Symmetrie der Abscheidung, insbesondere das Partikelwachstum auf c^--Gebiet, stehen im Widerspruch dazu.

Allerdings wäre ein Überschreiten der Domänenwand an der Oberfläche für Elektronen infolge von Diffusion und Abstoßungskräften untereinander denkbar, umgekehrt gilt das gleiche für die Löcher. Unmittelbar an der Domänengrenze kommt es dann zwar zu zahlreichen Rekombinationsprozessen, durch den fortgesetzten Zustrom infolge von Drift und Diffusion könnten sich dort dennoch relativ hohe Konzentrationen von Elektronen und Löchern im dynamischen Gleichgewicht ausbilden. In Anbetracht des auf der Skala einiger Nanometer stark variierenden Feldes an der Domänenwand ist jedoch eine uniforme photochemische Reduktion durch Elektronentransfer aus dem Ferroelektrikum über 150 nm oder gar 500 nm symmetrisch zur Wand mit diesen Argumenten kaum erklärbar. Hinzu kommt, dass die *Stern*-Schicht zu beiden Seiten der Domänenwand aus unterschiedlichen Ionen zusammengesetzt ist (siehe Abb. 2.14), was die Erklärung der symmetrischen Abscheidung zusätzlich verkompliziert. Andererseits zeigt die Ladungsträgertrennung an der Domänenwand auf einleuchtende Weise, wie ohne äußere Injektion in die Rückseite ausschließlich durch Beleuchtung beständig Ladungsträger an die Oberfläche nachgeliefert werden können. Die Höhe der Feldstärken an der Domänenwand macht auch deutlich, dass mit relativ geringen externen Feldern die Reaktion nicht wesentlich beeinflusst werden kann.

Hypothetisch wäre denkbar, dass ein nukleierter Partikelkeim (ein Cluster einiger neutraler Metallatome) die Randbedingungen der Ladungsträgermigration derartig beeinflusst, dass ein Elektronenzustrom auch dann zu diesem Keim ausgebildet wird, wenn er einige 10 nm von der Wand auf c^+- oder c^--Gebiet und damit der maximalen Elektronenkonzentration entfernt liegt. Dieser Vorgang könnte analog zur postulierten Ausbildung eines *Schottky*-Kontaktes bei der Abscheidung von Silber auf den c^+-Flächen von PZT verlaufen, bei welcher der Elektronentransfer auf den Keim gegenüber einem Übergang auf die Metallionen in der Lösung bevorzugt erfolgt (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Es ist anzunehmen, dass dieser Transfer umso effektiver erfolgen wird, je näher der Partikel an der Domänenwand liegt und je weniger demzufolge die initiale Ladungsträgerverteilung „verbogen“ werden muss. Bei höheren Konzentrationen der Lösung ist die Stoßrate der Ionen mit der Oberfläche bzw. der *Stern*-Schicht höher, stochastisch also ein Treffen auf solche güns-

tigen Stellen nahe der Wand mit der Aussicht auf Nukleation eines Keimes häufiger zu erwarten. Damit könnten die Partikelkeime an diesen bevorzugten Positionen den Hauptanteil der verfügbaren Elektronen an sich ziehen. Für die weiter entfernt liegenden Keime unterhalb einer für die Stabilität erforderlichen Mindestausdehnung müsste zusätzlich ein Auflösungsprozess postuliert werden (s. u.).

Der für geringe Konzentrationen und kurze Belichtungszeiten beobachtete breite Abscheidestreifen wäre dann also eine Folge der geringen Anzahl von Partikelkeimen in der unmittelbaren Nähe der Domänenwand selbst. Dennoch verbleibt auch bei dieser Erklärungshypothese der „konkurrierenden Versorgungskanäle“ zu den Partikeln die Tatsache der unterschiedlich zusammengesetzten *Stern*-Schichten auf beiden Domänenflächen, welche die Symmetrie der Abscheidung aufheben sollte. Ebenso ist das völlig analoge Verhalten von Rhodamin 6G (auf älteren Proben) bemerkenswert, da nicht zu erwarten ist, dass Molekül- und Metallpartikel die Randbedingungen der Substratoberfläche auf gleiche Weise modifizieren. Zudem wären noch optische Abschattungseffekte der Bereiche direkt unter den Partikeln detaillierter zu betrachten (siehe Abb. 2.15).

5.1.3 Photochemische Reaktionen bei der Abscheidung

Die für die Deposition benutzten Ausgangsstoffe $AgNO_3$, $HAuCl_4$, $Pt(NO_3)_2$ und Rhodamin-6G-Chlorid verhalten sich chemisch unterschiedlich, wenn sie in Wasser gelöst werden. Für das in bisherigen Veröffentlichungen zur Ferroelektrischen Lithografie bevorzugt eingesetzte Silbernitrat ($AgNO_3$) ist eine Dissoziation in Silberionen (Ag^+) und Nitrationen (NO_3^-) bekannt (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Eine Lösung von Tetrachloridogoldsäure ($HAuCl_4$) dissoziiert in Protonen (H^+) und $AuCl_4^-$-Komplexionen [142]. Für Platindinitrat ($Pt(NO_3)_2$) ist das Dissoziationsverhalten nicht abschließend geklärt, denkbare Szenarien sind entweder die Bildung von Pt(II)-Komplexen oder Pt^{2+}-Ionen. Neuere Untersuchungen zur Wechselwirkung mit λ-DNA legen nahe, dass Pt^{2+}-Ionen entstehen [169]. Die wässrige Lösung von Rhodamin-6G-Chlorid enthält Rhodamin-6G$^+$-Ionen und Chlorid (Cl^-)-Ionen [180]. Damit ist festzuhalten, dass Silber, Rhodamin 6G und wahrscheinlich Platin in Lösung als positive Ionen vorliegen, Gold hingegen in der Oxidationsstufe (III) in einem Komplex mit einfach negativer Nettoladung. Das vergleichbare Depositionsresultat macht dabei deutlich, dass elektrostatische Interaktionen der (Komplex)Ionenladung mit der ferroelektrischen Oberfläche für das Ergebnis nicht entscheidend sind, was schon in den ersten Publikationen zur Silberab-

scheidung auf $BaTiO_3$ postuliert wurde (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Für den $AuCl_4^-$-Komplex kann vermutet werden, dass ein Elektronentransfer aus dem Ferroelektrikum zu einer schrittweisen Reduktion des beteiligten Goldions unter Abspaltung von Chloridionen führt.

Die bisherigen Literaturquellen zur Ferroelektrischen Lithografie gehen von der Annahme aus, dass das gesamte Wachstum eines Metallpartikels durch fortgesetzten Elektronentransfer aus dem Substrat und damit durch anhaltende Reduktionsreaktionen auf der gesamten Partikeloberfläche erfolgt (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Allerdings ist für Edelmetallpartikel auch ein autokatalytisches Wachstum bekannt, d. h. weitere Metallatome lagern sich an schon vorhandenes Metall an, ohne dass ein Elektronentransfer aus dem Substrat erforderlich ist. Solche Reaktionen können durch Zugabe eines chemischen Reduktionsmittels (z. B. Entwicklungsprozess in der chemischen Fotografie: Wachstum von Silberpartikeln) oder lichtinduziert erfolgen. Für die Beleuchtung einer $HAuCl_4$-Lösung ist beispielsweise die folgende Reaktionskette bekannt, welche durch die Nachbarschaft zu einem schon vorhandenen Goldpartikel katalysiert wird [142]:

$$\begin{aligned} AuCl_4^- &\xrightarrow{h\nu} AuCl_3^- + Cl^0 \\ 2AuCl_3^- &\rightarrow AuCl_4^- + AuCl_2^- \\ AuCl_2^- &\xrightarrow{h\nu} Au + Cl^0 + Cl^- \end{aligned}$$

Für eine Beteiligung solcher autokatalytischen Prozesse an den hier beschriebenen Experimenten spricht das Resultat, dass die Menge des an den Domänengrenzen abgeschiedenen Materials bei Blockierung der sichtbaren Anteile des Quecksilberlampenspektrums deutlich geringer war (siehe Unterabschnitt 4.2.1). Auf die Bereitstellung von Elektronen durch das Ferroelektrikum sollte diese Manipulation des Spektrums keinen Einfluss haben, sofern die Intensität der Spektralanteile oberhalb der Bandlücke konstant gehalten wird. Zum lichtinduzierten autokatalytischen Partikelwachstum trägt allerdings auch das sichtbare Licht bei, so dass dessen Fehlen die Gesamtmenge des abgeschiedenen Materials verringert. Das Entstehen der Partikelkeime an der Domänenwand ist allerdings auf Reduktionsreaktionen mit den Elektronen aus dem Ferroelektrikum zurückzuführen, wie die Negativresultate unter Blockade des härteren UV-Lichts zeigen. Inwieweit auch Rhodamin 6G-Partikel solche autokatalytischen Eigenschaften besitzen, ist bisher nicht bekannt, wird aber durch ein ähnliches Verhalten bei der Variation des Beleuchtungsspektrums nahegelegt (siehe Unterabschnitt 4.4.1).

Die Breite der Zone um die Domänenwand, innerhalb derer die Abscheidung erfolgt, variiert konzentrations- und belichtungszeitabhängig von 150 –

500 nm (siehe Unterabschnitt 4.2.3), wobei die größte Ausdehnung bei der geringsten Konzentration und kürzesten Zeit (5 µmol/l, 15 s) beobachtet wurde. Hätte jeder der in diesem Fall über einen breiten Bereich nukleierten Partikel die Gelegenheit zum Weiterwachsen durch Elektronentransfer aus dem Ferroelektrikum oder auch durch Autokatalyse, so wäre die beobachtete Einschränkung der reaktiven Zone bei längeren Belichtungszeiten unverständlich. Folglich muss davon ausgegangen werden, dass es auch einen Auflösungsprozess für kleinere Partikel gibt. Auf eine mögliche Analogie zur *Ostwald-Reifung*, d. h. des Wachstums großer Partikel auf Kosten kleinerer, wurde bereits bei der Darstellung der Messergebnisse hingewiesen. Dabei wäre grundsätzlich denkbar, dass ein direkter Materietransfer von Partikel zu Partikel stattfindet (wie in der klassischen *Ostwald-Reifung*) oder kleinere Partikel re-oxidieren, möglicherweise unter Beteiligung der ebenfalls um die Domänenwand konzentrierten Löcher.

Aufgrund der Komplexität der beteiligten Vorgänge ist es nicht verwunderlich, dass die Menge des abgeschiedenen Metalls nicht linear mit den Parametern Beleuchtungsintensität, Konzentration und Belichtungszeit skaliert (siehe Unterabschnitt 4.2.3). Ein Einfluss durch die optische Absorption der Salzlösung spielt im Konzentrationsbereich bis 80 µmol/l $HAuCl_4$ jedoch kaum eine Rolle (siehe Abschnitt 3.4). Es ist darüber hinaus anzunehmen, dass die Reduktionsrate durch die vom Ferroelektrikum bereitgestellte Elektronenanzahl je Zeiteinheit nach oben begrenzt wird, so dass eine Erhöhung der Ionenkonzentration ab einer bestimmten lichtintensitätsabhängigen Grenze keine weitere Vergrößerung der abgeschiedenen Metallmenge mehr nach sich zieht. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die Domänenwand zunehmend durch die Partikel abgeschirmt wird, was die Zahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare im Laufe der Versuchsdauer reduziert. Diese Effekte werden jedoch vom autokatalytischen Wachstum überlagert.

5.1.4 Lokale Strommessung an Domänenwänden

Im Zuge der Untersuchungen zur photochemischen Reaktivität der Domänenwände in $LiNbO_3$ stellte sich die Frage, ob auch eine direkte Abbildung der vermuteten Ladungsträgeransammlung an den Domänenwänden möglich ist. Zu diesem Zweck wurden lokale Leitfähigkeitsmessungen (CAFM) mit dem „Smart SPM 1000“-AFM (siehe Unterabschnitt 3.1.2) unter UV-Beleuchtung mit diversen LEDs durchgeführt. Die dabei zu beobachtenden Effekte wurden in der vom Autor betreuten Diplomarbeit von Herrn Mathias Schröder [181] detailliert untersucht. Das entscheidende Ergebnis dieser Versuche war

ein an den Domänenwänden auf der gereinigten $LiNbO_3$-Oberfläche lokalisiertes Stromsignal, welches unter UV-Beleuchtung oberhalb der Bandlücke unter Umgebungsbedingungen messbar war. Hierbei war der Kristall auf der lichtabgewandten Seite mit Silberleitlack kontaktiert und es wurde eine Spannung zwischen der AFM-Spitze und diesem Rückkontakt im Bereich von $\pm 10\,\mathrm{V}$ angelegt. Dabei konnten typische Ströme im Bereich einiger pA bis zu etwa $100\,\mathrm{pA}$ an den Domänenwänden gemessen werden. Aufgrund der Abhängigkeit des Stromsignals von dieser Spannung wurde der Begriff *UV-induzierte Domänenwandleitfähigkeit* geprägt. Das Stromsignal an den Domänenwänden erscheint dabei nach Einschalten der Beleuchtung innerhalb von $< 1\,\mathrm{s}$, bleibt aber nach dem Abschalten noch einige Minuten erhalten. Zusätzlich erscheinen noch ortsunabhängige Beiträge der Volumen-Photoleitfähigkeit im Stromsignal, insbesondere bei Bestrahlung mit Wellenlängen nahe der Bandlücke[5]. Ein typisches Beispiel für eine solche Messung zeigt Abb. 5.3. Die Übereinstimmung der Positionen des erhöhten Stromsignals mit den Domänengrenzen im PFM-Bild ist offensichtlich. Diese Messung wurde mehrere Wochen nach der Polung durchgeführt, transiente Effekte durch eine Domänenwandverschiebung wurden hier erwartungsgemäß nicht beobachtet.

Der Vergleich dieser Messungen mit der photochemischen Abscheidung zeigte einige der erwarteten Gemeinsamkeiten, allerdings auch Unterschiede. So benötigen beide Effekte eine Beleuchtung mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke. Außerdem war nur auf magnesiumdotiertem CLN ein deutlicher Domänenwandkontrast im Leitfähigkeitsbild erkennbar, wohingegen auf undotiertem CLN und NSLN der Effekt nicht reproduziert werden konnte. Dies entspricht dem Verhalten der Domänengrenzenreaktivität. Der Stromfluss kann bei einer statisch auf der Domänenwand positionierten Spitze über mehrere Minuten konstant gemessen werden, es handelt sich also um keine transiente Erscheinung, wie er beim Scannen über eine Grenze zwischen zwei Bereichen mit unterschiedlichem *Kelvin*-Potential kurzzeitig auftreten könnte. Allerdings ist die abfragbare Ladungsmenge nach oben begrenzt, was sich in geringeren Stromstärkewerten bei langsamerem Scannen (d. h. längerer Kontaktzeit der Spitze mit der Wand) zeigte. Durch Erhöhen der Beleuchtungsintensität konnte diese Ladungsmenge erhöht werden. Diese Eigenschaften legen zunächst eine Erklärung durch die Ladungsträgertrennung an Domänenwänden nahe (siehe Unterabschnitt 5.1.2).

[5] In diesem Fall wird wegen der großen Abklinglänge die gesamte Dicke des Kristalls beleuchtet und infolgedessen photoleitfähig. Bei kürzeren Wellenlängen bleibt die lichtabgewandte Seite der Probe mehr oder weniger unbeleuchtet und daher isolierend.

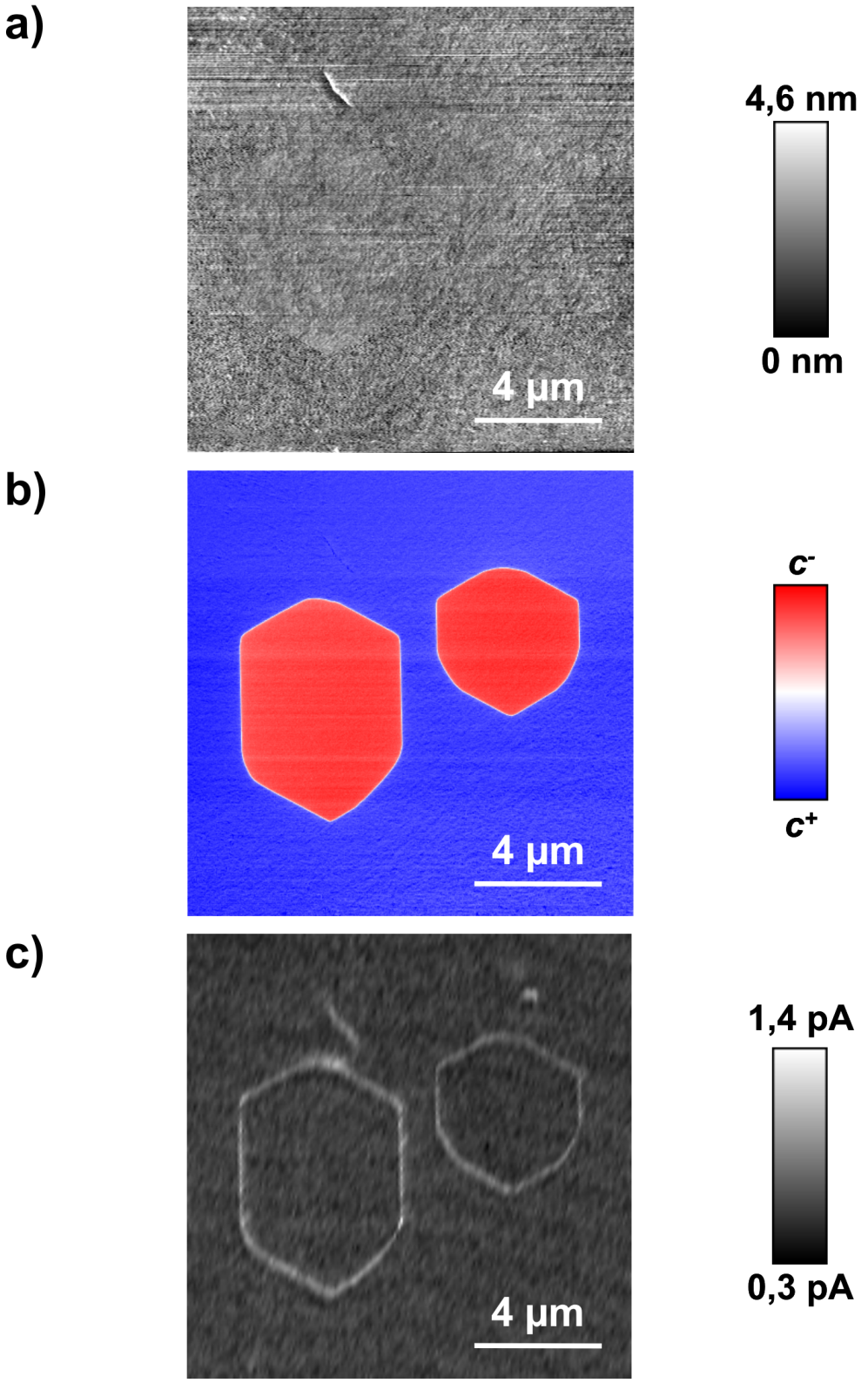

Abbildung 5.3: UV-induzierte Domänenwandleitfähigkeit, gemessen an derselben Position wie Abb. 4.26. a) Topografie auf der gereinigten Oberfläche, b) simultane PFM-Aufnahme, c) später aufgenommenes Leitfähigkeitsbild (CAFM). Parameter der CAFM-Messung: Spannung +10 V an Spitze gegenüber Rückkontakt auf der Probenrückseite, Beleuchtung mit ca. 60 µW/cm^2 bei $\lambda = 300$ nm.

Allerdings gibt es auch charakteristische Unterschiede zwischen dem Leitfähigkeitseffekt und der photochemischen Abscheidung an den Domänenwänden. So war bei der Deposition kein Unterschied zwischen Oberflächen- und Volumendomänen feststellbar, wohingegen das Leitfähigkeitssignal nur auf Volumendomänen, deren Wände auf der Rückseite kontaktiert waren, gemessen werden konnte. Dies spricht für einen Injektionsprozess und eine tatsächliche Leitfähigkeit der Wände durch das Kristallvolumen, auch wenn bei kürzerwelliger Beleuchtung die tieferen Schichten der Probe praktisch unbeleuchtet bleiben. Zudem ist der gemessene Strom abhängig von der Spannung zwischen Spitze und Rückkontakt und zeigte in Abhängigkeit von der Beleuchtungswellenlänge ohmsches oder *Schottky*-artiges Verhalten. Ohne angelegte Spannung war kein Domänenwandkontrast in der Leitfähigkeit erkennbar. Im Unterschied dazu funktionierte die Domänenwanddekoration ohne jeden Rückkontakt, und selbst mit Kontaktierung und angelegten Spannungen bis 200 V war keine Beeinflussung der Abscheidung erkennbar[6].

Möglicherweise können auch diese Eigenschaften mit dem Modell der Ladungsträgertrennung durch das Feld der Polarisations- und Abschirmladungen an der Domänenwand erklärt werden. Ohne genaue Materialparameter und ohne eine quantitative Analyse der Drift- und Diffusionsprozesse handelt es sich dabei jedoch lediglich um vorläufige Hypothesen. Im Falle der Leitfähigkeitsmessungen befindet sich die Probe nicht in der Ionenlösung und die infolge der ständigen Beleuchtung fortgesetzt erzeugten Ladungsträger sammeln sich an der Oberfläche, ohne diese verlassen zu können. Durch die nicht deckungsgleichen Verteilungen der Elektronen und Löcher entwickelt sich durch die steigenden Konzentrationen eine Nettofeldstärke, die ein weiteres Anwachsen der Konzentrationen aufgrund der Abstoßungskräfte gleichnamiger Ladungen hemmt. Beide Ladungsträgersorten werden dadurch in andere Bereiche der Probe gezwungen. Da entlang der Domänenwand durch die nachfolgenden Ladungsträger schon eine gewisse Photoleitfähigkeit geschaffen ist, könnte sich ein „Rückstau“ längs der Domänenwand ergeben. Möglicherweise setzt sich dieser auch im so gut wie unbeleuchteten Teil der Probe bis zur anderen Kristallseite fort. Dieses Szenario weist Ähnlichkeiten zum *ferroelectric domain breakdown* (siehe Unterabschnitt 2.2.3) auf, bei welchem eine Polung durch die Eigendynamik des Prozesses in praktisch feldfreie Bereiche vorangetrieben wird. Hier nun würde eine Photoleitfähigkeit durch die Eigendynamik der Ladungsträger längs der Domänenwand in praktisch unbeleuchtete Bereiche vorangetrieben.

[6] Die Kontaktierung erfolgte in diesem Fall allerdings flächig, d. h. ohne Feldüberhöhung an einer Spitze.

Nach bisherigem Kenntnisstand ist jedoch auch ein unabhängiger, bisher in seinen Einzelheiten noch nicht verstandener Transportprozess als Ursache dieser Domänenwandleitfähigkeit denkbar. In neueren Veröffentlichungen wurde über die ohmsche Leitfähigkeit von 109°- und 180°-Domänenwänden in Wismutferrat ($BiFeO_3$, BFO) berichtet, was in Verbindung mit HRTEM-Messungen und Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie auf mögliche lokale Veränderungen der Bandlücke oder der Ladungsträgerdichte an der Domänenwand zurückgeführt wurde [182]. In Lanthan-dotierten BFO-Filmen wurde eine thermisch aktivierte und durch Sauerstofffehlstellen vermittelte Leitfähigkeit dieser Domänenwände beobachtet [183]. Der wesentliche Unterschied zu den hier diskutierten Messungen ist allerdings, dass es sich bei den BFO-Proben um Dünnfilme einer Schichtdicke von etwa 100 nm handelte und zur Auslösung dieser Effekte keinerlei Beleuchtung erforderlich war.

Seit längerem bekannt ist eine Supraleitfähigkeit ferroelastischer (nicht ferroelektrischer) Domänenwände in reduziertem Wolframtrioxid WO_{3-x} bei $T < 3\,\mathrm{K}$ [184]. An unreduziertem WO_3 wurde festgestellt, dass bei höheren Temperaturen (730 K) Natrium bevorzugt entlang der Domänenwände transportiert wird, dort also eine höhere ionische Mobilität vorliegt [185]. Eine ionische Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen (200 °C-1000 °C) von Zwillingsgrenzen durch Sauerstofffehlstellen ist für die perowskitische Verbindung $La_{0,95}Sr_{0,05}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_3$ (LSGM) bekannt, was durch Impedanzspektroskopie gezeigt werden konnte [186]. Als mögliche Ursachen für ionischen Transport durch die Domänenwände werden lokale Gitterverzerrungen, eine herabgesetzte mechanische Steifigkeit oder lokale Stöchiometrieabweichungen genannt [187].

Eine Erklärung der Leitfähigkeit an den ferroelektrischen 180°-Domänenwänden in $LiNbO_3$ bei Raumtemperatur unter UV-Beleuchtung durch ionischen Transport scheint derzeit unwahrscheinlich. Für photochemische Reduktionsreaktionen bedarf es darüber hinaus einer Bereitstellung von Elektronen, nicht Ionen. Aufgrund des hier beobachteten Einflusses der Magnesiumdotierung wurde die Vermutung aufgestellt, dass eine Ansammlung der Mg^{2+}-Ionen an den Domänenwänden einen elektronischen Transport vermitteln könnte, allerdings dürfte die Mobilität der Ionen bei Raumtemperatur nicht ausreichen, um sich in nennenswerter Zahl zu den neugeschaffenen Domänenwänden zu bewegen. Eine Deutung des beobachteten Stromflusses als Polungsstrom von unter UV-Beleuchtung nukleierenden Nanodomänen bzw. kleinskaligen Verschiebungen von Domänenwänden impliziert messbare Veränderungen in der Domänenstruktur nach Stromflüssen über einen längeren Zeitraum. So konnte in einem typischen Experiment ein Strom von 0,8 pA

über 200 s gemessen werden. Bei einer Spontanpolarisation von 0,7 $\mathrm{C/m^2}$ hätte dafür eine Fläche von 114 $\mu\mathrm{m}^2$ umgepolt werden müssen (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Im PFM-Bild waren jedoch keine solchen Veränderungen vor und nach der Messung sichtbar. Gegenwärtig in der Arbeitsgruppe zu diesem Thema durchgeführte Untersuchungen beschäftigen sich mit einer möglichen Grenzflächenladung der Domänenwände, die auftritt, wenn diese nicht exakt parallel zur z-Achse verlaufen.

5.2 Transiente Phänomene auf frisch gepolten Proben

5.2.1 UV-induzierte Domänenmodifikation ohne externes Feld

Auf den Zusammenhang des „Eckeneffekts“ der Molekül- und Metallabscheidung mit einer Domänenwandverschiebung durch UV-Licht ohne externes Feld wurde bereits in Unterabschnitt 4.4.2 eingegangen. Das wesentliche Resultat auf partiell erstgepolten Proben war eine Schrumpfung des invertierten c^--Bereichs auf der $+z$-Seite, welche von einer intensiven Abscheidung auf derjenigen Fläche begeleitet war, die von der sich bewegenden Domänenwand überstrichen wurde. Im Gegensatz dazu erfolgte auf der $-z$-Seite eine Ausdehnung des invertierten c^+-Bereichs ohne begleitende Abscheidung auf der während der Beleuchtung umgepolten Fläche. In beiden Fällen wird dabei die c^+-Domänenfläche auf der lichtquellenzugewandten Seite vergrößert, so dass sich die Beleuchtung effektiv wie ein zusätzlicher Eintrag negativer Ladung auf der lampenzugewandten Seite auswirkt. Die Veränderungen der Domänenform beginnt jeweils an den „A“-Ecken (siehe Abb. 4.28 (rechts)) und erreicht an unterschiedlichen Positionen unterschiedlich starke Ausprägungen, wobei sich der Prozess auch nach Abschalten der Beleuchtung fortsetzen kann, in diesem Fall natürlich ohne begleitende Abscheidung.

Bei der Erklärung des Resultats wäre zunächst einmal an eine einfache Aneinanderreihung von Domänenwanddekorationen zu denken, wobei die an früheren Wandpositionen abgeschiedenen Strukturen an ihrer Position verbleiben. Das verfügbare Datenmaterial legt jedoch eine über die durchschnittliche Domänenwandreaktivität hinausgehende Attraktivität der Eckenbereiche auf der $+z$-Seite nahe (siehe Abb. 4.28 (links)). Es folgt daraus, dass mit der Domänenwandbewegung assoziierte Effekte zu einer effektiveren Bereitstellung von Elektronen als bei einer ruhenden Wand auf der $+z$-Seite führen müssen.

Die sich während der Belichtung umpolenden Bereiche müssen nachfolgend ihre *Stern*-Schicht umbauen, da die vormaligen Kompensationsladungen nach der Polung das falsche Vorzeichen aufweisen. Für eine wachsende c^+-Domäne bedeutet dies, dass die vorgefundene positive Adsorbatschicht abgestoßen bzw. neutralisiert und eine negative aufgebaut werden muss. In der vorgefundenen Schicht sind jedoch auch bereits positive Rhodamin- oder Silberionen enthalten. Diese könnten durch einen Elektronentransfer aus dem Ferroelektrikum reduziert werden und als dann neutrale Struktur an der Oberfläche verbleiben. Über die Effektivität der Elektronenbereitstellung kann allerdings wegen der unklaren transienten Abschirmverhältnisse, die auf das Separationsfeld zurückwirken, wenig ausgesagt werden.

Die deutliche Asymmetrie des Eckeneffekts bezüglich der originalen Polarisationsausrichtung trotz vorliegender Domänenwandbewegung in beiden Fällen weist auf einen möglichen Einfluss des internen Feldes hin (siehe Unterabschnitt 2.2.3), welches die ursprüngliche Ausrichtung bei Raumtemperatur über Wochen „speichern“ kann, oder möglicherweise auf die unterschiedliche Terminierung der Kristalloberfläche. Simulationen zufolge sollte diese für die $+z$-Seite -Nb-O_3-Li_2 und für die $-z$-Seite -Li-O sein [188].

5.2.2 Weitere Effekte bei Rhodamin 6G

Die in Unterabschnitt 4.4.2 mit den Nummern (3) bis (5) bezeichneten Effekte traten nur bei der Deposition von Rhodamin 6G in Erscheinung und beschränkten sich auf Proben, deren Polung maximal einige Tage zurücklag. Davon zu unterscheiden sind untergeordnete flächige Effekte bei der Metallabscheidung, die auf Proben jeden Polungsalters auftraten, aber für die weiterführenden Experimente innerhalb dieser Dissertation keine Rolle gespielt haben (Silberabscheidung auf c^+-Flächen bei langen Belichtungszeiten, siehe Unterabschnitt 4.2.1, und Goldabscheidung in der Nachbarschaft der Domänengrenze auf c^+-Gebiet, siehe Abb. 4.8). Im Falle des Rhodamins beeinflussten diese zusätzlichen Effekte das Abscheidungsresultat jedoch mindestens ebenso stark wie die Domänenwanddekoration. Derartig starke transiente Effekte wurden bei der Metallabscheidung in keinem Experiment beobachtet und sind möglicherweise eine Folge des deutlich kleineren Ladung/Masse-Verhältnisses des Rhodamins bzw. der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Metall- und Molekülpartikeln bei der Aufnahme von Elektronen. Möglicherweise spielt auch die elektronische Anregung dieser Moleküle durch das Licht der Quecksilberlampe eine Rolle, da die 546 nm-Emissionslinie nahe dem optischen Absorptionsmaximum bei 530 nm liegt. Nach der Entfernung der sichtbaren Kompo-

nenten des Lampenspektrums mit dem „UG11“-Bandpass bzw. bei der quasi-monochromatischen Bestrahlung mit UV-LEDs wurden lediglich Domänenwanddekoration und der Eckeneffekt infolge mobiler Domänenwände beobachtet. Allerdings hat dieser Filter auch eine Schwächung des sehr kurzwelligen UV-Lichts zur Folge (s. u.).

Die Effekte (3) (Zunahme der Deposition auf der c^+-Seite der Domänenwand) und (4) (Unterdrückung der Deposition auf der c^--Seite der Domänenwand) verhalten sich antisymmetrisch zueinander und erscheinen stets in Kombination. Es ist anzunehmen, dass beide Teilaspekte eines „antisymmetrischen Domänenwandnachbarschaftseffektes“ sind. Dieser Effekt tritt auf beiden Kristallseiten auf, und es spielt keine Rolle, ob die beteiligten c^+- und c^--Domänen der ursprünglichen Polarisationsausrichtung entsprechen oder invertierte Bereiche sind. Folglich scheidet das interne Feld als Ursache aus. Wahrscheinlich spielen hier Prozesse eine Rolle, welche die Domänenwand auf der Zeitskala von Tagen bei Raumtemperatur stabilisieren. Diese sollten ebenfalls mit der Abnahme der Tendenz zur Domänenwandverschiebung unter UV-Beleuchtung (Eckeneffekt) in Verbindung stehen. Möglicherweise besteht hier eine Verbindung zur Relaxation von mechanischen Spannungen nahe einer frischgepolten Wand oder zu Einflüssen einer Grenzflächenladung an Domänenwänden, die intern erst in eine Ausrichtung parallel zur z-Achse relaxieren müssen. Diese transienten Prozesse können die Ladungsträgerverteilung um die Domänenwand im Bereich einiger µm durch Veränderungen des Feldverlaufs im Material beeinflussen, was sich letztlich in der Verteilung der abgeschiedenen Rhodaminpartikel widerspiegelt. Elektrostatische Einflüsse können ausgeschlossen werden, da in jedem Fall eine Beleuchtung mit dem gesamten Quecksilberspektrum zur Auslösung der Deposition erforderlich war. Zudem kann aus den Resultaten geschlussfolgert werden, dass (eventuell elektronisch angeregte) Rhodaminionen auf diese transienten Effekte weit empfindlicher reagieren als Edelmetallionen, welche auch auf frisch gepolten Proben „nur“ eine Domänenwanddekoration und den Eckeneffekt liefern.

Schließlich verbleibt noch die raue, flächige Abscheidung der Moleküle auf c^--Flächen in größerer Entfernung ($> 5\,\mu m$) von Domänenwänden (Effekt (5)). Auch hier war die Beleuchtung mit dem gesamten Lampenspektrum erforderlich, und invertierte wie ursprüngliche c^--Domänen verhielten sich gleich. Allerdings handelt es sich bei ursprünglichen c^--Domänen nicht um frischgepolte Bereiche, so dass dieser Effekt genauso gut auch auf älteren Proben auftauchen sollte. Dort war jedoch die Domänenwanddekoration dominierend. Daher handelt es sich wahrscheinlich um einen intrinsischen Hintergrund, der nur aufgrund des Kontrastes zu den invertierten Bereichen auf frisch gepolten

Proben aufgefallen war. Dies würde bedeuten, dass sich $+z$- und $-z$-Seite bezüglich dieser Hintergrunddeposition grundsätzlich unterschiedlich verhalten, invertierte Bereiche unmittelbar nach der Polung im selben Gegensatz zu ihrer „Einbettungsmatrix“ wie die jeweils andere Kristallseite stehen und schließlich im Laufe einiger Tage die ursprüngliche Hintergrundreaktivität trotz der invertiert bleibenden Polarisation wieder annehmen. Es besteht hier unter Umständen eine Analogie zur c^--Flächenbedeckung mit Silberpartikeln auf $LiNbO_3$, welche durch sehr kurzwelliges UV ($\lambda < 270\,\mathrm{nm}$) ausgelöst und mit einer Elektronenfreisetzung durch den äußeren lichtelektrischen Effekt begründet wurde (siehe Unterabschnitt 2.3.2). Jedoch wurde dieser Effekt in den eigenen Untersuchungen für Silberionen nicht beobachtet, sondern lediglich bei Rhodamin 6G. Das sehr kurzwellige UV-Licht wird jedoch schon stark vom „UG11“-Bandpass gedämpft, weswegen die Abwesenheit dieses Effektes bei der Verwendung dieses Filters nicht überraschend ist. Pyroelektrische Einflüsse durch den Wärmetransfer von der Lampe können ausgeschlossen werden, da sich dabei ein über-abgeschirmter Zustand mit positiver Nettoladung auf den c^--Domänen ausbilden sollte (siehe Unterabschnitt 2.3.1), der für positiv geladene Rhodaminionen unattraktiv wäre.

5.3 Beta-Amyloid

Ebenfalls recht komplexe Resultate ergaben die Versuche zur Abscheidung von β-Amyloid-Proteinen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die in der Biotechnologie übliche Lösungszubereitung für Moleküle unter Benutzung einer Pufferlösung bei der photochemischen Deposition einen Niederschlag der Puffersalze zur Folge hat. Dieser Niederschlag selbst erfolgt in der Nähe der Domänenwände auf c^+-Gebiet. So wurde gewissermaßen nebenbei das mögliche Materialspektrum von Edelmetallen und ionischen Farbstoffen zu anorganischen Salzen (Natriumphosphate) hin erweitert.

Der Nutzen der zusätzlichen konfokaloptischen Untersuchungen zeigte sich in diesen Versuchen sehr deutlich. Dadurch war es möglich zu klären, dass die Deposition des β-Amyloids zusätzlich zum Salzniederschlag in Form einer filmartigen, flächigen Bedeckung der c^--Domänen erfolgt. Die im Vergleich zu den anderen Versuchen recht geringe Höhe von ca. 4 nm hat dabei zur Folge, dass diese Schicht im Dunkelfeldmikroskop so gut wie unsichtbar ist und die Aufmerksamkeit auf diejenige geringe Menge an Biomolekülen gelenkt wurde, die zusammen mit dem Pufferniederschlag einen hohen Streukontrast zur Folge hatte. Die Ursache der filmartigen Bedeckung konnte bisher nicht im Einzelnen geklärt werden. So lagen keine Informationen darüber vor, ob die

Amyloid-Moleküle in Lösung in Verbindung mit dem zur Auflösung bestehender Aggregate zugesetzten NH_4OH überhaupt eine elektrische Ladung annehmen bzw. ob die Abscheidung chemisch oder elektrostatisch vermittelt wurde. Da erst später erkannt wurde, dass der eigentliche Effekt in der filmartigen Abscheidung besteht, fehlen noch Vergleichsversuche ohne Beleuchtung. Somit bleibt hier auch die Möglichkeit einer pyroelektrisch bedingten Abscheidung offen. Schließlich bleibt zu klären, ob die Biomoleküle die UV-Beleuchtung unbeschadet überstehen und der Film nicht vielmehr aus Bruchstücken des ursprünglichen Peptids besteht. Nichtsdestotrotz zeigen diese ersten Versuche, dass auch biologisch relevante Verbindungen auf die Domänenstruktur von $LiNbO_3$ reagieren und sich entsprechend dieser anordnen können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Diese Dissertation hatte die Anwendung des Verfahrens der Ferroelektrischen Lithografie zum Aufbau von Nano- und Sub-µm-Strukturen auf dem Substratmaterial Lithiumniobat ($LiNbO_3$) zum Gegenstand. Damit wird dieses vorwiegend aus der nichtlinearen Optik bekannte Material in einen grundlegend anderen Anwendungszusammenhang gestellt. Die Ferroelektrische Lithografie beinhaltet zwei Teilbereiche: Die Domänenstrukturierung des Ferroelektrikums entsprechend der vorher festgelegten Spezifikationen und den anschließenden domänenspezifischen Strukturaufbau durch oberflächenchemische Reaktionen.

Die Erzeugung eines definierten Domänenmusters ist in diesem uniaxialen Material neben den üblichen Methoden wie der Nutzung speziell geformter Elektroden oder dem Schalten mit der elektrisch vorgespannten Spitze eines Rasterkraftmikroskops auch durch optische Verfahren möglich. Diese ermöglichen die Umsetzung eines Lichtmusters in eine Domänenstruktur oder das sequentielle Schreiben durch Abrastern der Probenoberfläche, entweder durch direkte lichtinduzierte Auslösung einer Polung oder durch Veränderung des Koerzitivfeldes in den beleuchteten Bereichen. Beim hier benutzten Standardprobenmaterial (5 % magnesiumdotiertes, kongruentes $LiNbO_3$) war die Anwendung eines solchen sequentiellen Verfahrens durch den Effekt der *UV-unterstützten Polung* mit UV-Licht der Wellenlänge 325 nm und verhältnismäßig schwachen Laserleistungen im Bereich einiger Mikrowatt möglich. Dadurch wurde das Koerzitivfeld im UV-Fokus auf etwa 30 % seines Dunkelwertes abgesenkt. Die dieser Wellenlänge entsprechende Photonenenergie liegt unterhalb der Bandlücke, der Kristall absorbiert bei dieser Wellenlänge also nur schwach. Unter Nutzung dieses Verfahrens gelang die Strukturierung von c^+-Oberflächendomänen. Das Ergebnis war jedoch noch vom Symmetriezwang des Materials beeinflusst, d. h. es kam zum unerwünschten Wachstum in bestimm-

te Vorzugsrichtungen. Bei mehrmaliger Beleuchtung derselben Position wurde zudem die Ausbildung selbstorganisierter Strukturen beobachtet, so dass letztlich für beliebige Domänenformen eine Genauigkeit im µm-Bereich erreicht werden konnte. Eine weit höhere Präzision lässt sich erreichen, wenn die zu erstellenden Domänenformen kompatibel zur Kristallsymmetrie gewählt und nur einmalig beleuchtet werden.

Für den Aufbau von Nano- und Sub-µm-Edelmetall-Strukturen auf derartig vorbehandelten Substraten wurde eine nasschemische Methode unter Beleuchtung mit UV-Licht mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke angewandt. Hierzu wurde die Probe innerhalb wässriger Lösungen von $AgNO_3$ (Silbernitrat), $HAuCl_4$ (Tetrachloridogoldsäure) und $Pt(NO_3)_2$ (Platindinitrat) mit dem Licht einer Hochdruck-Quecksilberlampe beleuchtet. In allen diesen Fällen zeigte sich eine in hohem Maße auf die *Domänenwände* konzentrierte Abscheidung, was in deutlichem Kontrast zu den Ergebnissen ähnlicher Versuche auf perowskitischen Ferroelektrika wie Bariumtitanat ($BaTiO_3$) oder Blei-Zirkonat-Titanat ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$) steht. Bei diesen Materialien wurde unter vergleichbaren Beleuchtungsbedingungen eine flächige Bedeckung der c^+-Domänen mit Edelmetall-Nanopartikeln beobachtet. Die Abscheidung an den Domänengrenzen von $LiNbO_3$ beginnt zunächst ebenfalls in Form isolierter Partikel, die sich allerdings bei längerer Beleuchtungsdauer bis zur gegenseitigen Berührung vergrößern. Die Abscheidung erfolgt dabei konzentrationsabhängig in einem Bereich von $150 - 500\,\mathrm{nm}$ symmetrisch zur Domänenwand, wobei die dichter an der Domänenwand lokalisierte Deposition für höhere Konzentrationen der Salzlösungen erzielt wurde. Die Position der Domänenwand wurde durch rasterkraftmikroskopische Messungen im Piezoresponse-Modus (PFM) auf der gereinigten Oberfläche und einer anschließenden Hintergrundkorrektur ermittelt.

Im Fall der sich berührenden Metallpartikel können die entstandenen Strukturen als mehr oder weniger kontinuierliche Drähte betrachtet werden. Am Beispiel der Abscheidung von Platin wurde in einer topografischen Analyse gezeigt, dass das Höhe/Breite-Verhältnis solcher Drähte durch fortgesetzte Beleuchtung zunimmt, folglich ein bevorzugtes Wachstum in die Höhe auftritt. Solche Platindrähte mit typischen Höhen um 100 nm können eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, was durch Messungen an kontaktierten Einzeldrähten im Längenbereich einiger $10 - 100\,\mu\mathrm{m}$ gezeigt werden konnte. Das Leitfähigkeitsverhalten ist dabei bis auf geringe Abweichungen ohmsch, der Widerstand nimmt jedoch im Verlauf mehrerer Messungen ab. Dies weist auf eine Beteiligung von elektromigrativen Prozessen hin. Eine Abgrenzung von möglichen parasitären Oberflächenleitfähigkeiten gelang

durch das kontrollierte Auftrennen eines solchen Drahtes mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops. Die in Echtzeit erfolgte Strommessung wie auch die vorher und nachher aufgenommenen Potentialverteilungen auf der Oberfläche zeigen deutlich, dass der gemessene Stromfluss zwischen den Elektroden tatsächlich durch den Platindraht vermittelt wird. Allerdings zeigt der Vergleich mit der für metallisches Platin in dieser Geometrie erwarteten Leitfähigkeit, dass der hier gemessene Widerstand durch Zwischenpartikelkontakte entlang des Drahtes dominiert ist. Ein für solche Strukturen erwarteter Einfluss des umgebenden Gasmediums auf den Widerstand konnte am Beispiel von Wasserstoff im Experiment nachgewiesen werden. Durch die Platinpartikel katalysierte Reaktionen in den Zwischenräumen sind als Ursache dafür wahrscheinlich. Dieses Experiment demonstrierte nach Kenntnisstand des Autors erstmals die Benutzung einer durch Ferroelektrische Lithografie aufgebauten Struktur für einen konkreten Anwendungszweck (Gassensorik).

Zur Klärung der Ursache der Domänenwanddekoration wurde eine Trennung und anschließende Drift der durch das UV-Licht innerhalb der Absorptionstiefe erzeugten Elektron-Loch-Paare infolge des elektrostatischen Feldes nahe der Domänengrenzen postuliert. Zur Ausbildung einer Feldüberhöhung an den Domänengrenzen kommt es aufgrund der für $LiNbO_3$ dominierenden externen Abschirmung der Polarisationsladungsdichte. Darin unterscheidet sich dieses Material von perowskitischen Ferroelektrika, bei welchen die interne Abschirmung zu einer Raumladungszone nahe der Oberfläche und damit letztlich zur flächigen Bedeckung der Domänen führt. Diese Prozesse spielen sich in der Nähe der Oberfläche der lichtquellenzugewandten Seite der Probe ab, was das gleiche Verhalten von Oberflächen- und Volumendomänen bezüglich der Abscheidung und die Unabhängigkeit von einer Rückseitenkontaktierung erklärt. Am Partikelwachstum unter anhaltender Beleuchtung können dabei zwei Effekte beteiligt sein: Zum einen kann der Transfer von Elektronen aus dem Ferroelektrikum auf den nukleierten Partikelkeim zu weiteren Reduktionsreaktionen mit den Metall(komplex)ionen führen. Zum anderen kann ein autokatalytisches Wachstum durch die bloße Anwesenheit des Keims erfolgen. Vergleiche mit undotiertem $LiNbO_3$ verschiedener Stöchiometrie zeigten eine deutlich höhere Reaktivität der Domänengrenzen auf magnesiumdotierten Proben, wofür eine höhere Beweglichkeit der Elektronen und möglicherweise eine höhere Absorption dieser Proben oberhalb der Bandlücke verantwortlich sein dürfte. Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Domänenwanddekoration zur Messung eines an den Domänenwänden lokalisierten Stromsignals wurden ebenfalls diskutiert.

Darüber hinaus konnte die Methode der nasschemischen Strukturabscheidung unter UV-Beleuchtung erfolgreich auf wässrige Lösungen von Rhodamin-6G-Chlorid übertragen werden. Auf Proben, deren Polung einige Tage oder Wochen zurücklag, wurde dabei eine zu den Metallexperimenten äquivalente Domänenwanddekoration nachgewiesen. Zusätzlich zu den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen erlaubten dabei die Fluoreszenzeigenschaften dieser Moleküle einen konfokalmikroskopischen Nachweis. Auf Proben, welche nur einige Stunden zuvor gepolt wurden, konnten zusätzliche Effekte im Depositionsresultat nachgewiesen werden. Diese gehen einerseits auf eine verbleibende Mobilität der Domänenwände zurück, welche durch das für die Abscheidung benutzte UV-Licht ausgelöst wurde. Zum anderen gibt es Hinweise darauf, dass die Details der Feldverteilung und Ladungsträgertrennung an den Domänengrenzen einer Relaxation auf der Zeitskala von Tagen unterliegen.

Erste Experimente mit fluoreszenzmarkierten β-Amyloid-Proteinen, d. h. vergleichsweise großer Biomoleküle, führten zu einer flächigen, filmartigen Bedeckung von c^--Domänen. Auch wenn im Rahmen dieser Dissertation die genauen Ursachen dafür nicht ermittelt werden konnten, zeigen diese Resultate das Potential von domänenstrukturiertem Lithiumniobat als Substratmaterial für biophysikalische Anwendungen.

6.2 Ausblick

Künftige Forschungsanstrengungen auf diesem Gebiet könnten einerseits die detaillierte Klärung der Ursachen, wie auch eine anwendungsbezogene Weiterentwicklung der Strukturaufbaumethoden zum Gegenstand haben. Zur Klärung der Ladungsträgermigration und -akkumulation wäre eine numerische Simulation der Drift- und Diffusionsprozesse vielversprechend. Dazu sind zunächst genauere Informationen über grundlegende Materialparameter wie Beweglichkeiten und Absorptionsverläufe zu beschaffen und spezielle Eigenschaften von $LiNbO_3$ wie der volumenphotovoltaische Strom oder Polaroneneinfluss in das Modell mit aufzunehmen. Zudem ist besonderes Augenmerk auf die Randbedingungen an der Substratoberfläche zu legen, wie z. B. chemische und Abschattungseinflüsse der nukleierten Nanopartikel auf die Ladungsträgerverteilung und eine realistische elektrochemische Modellierung des Ladungsträgeraustritts aus der Oberfläche. Zusätzliche Experimente mit spektral schmalen Lichtquellen wie UV-LEDs oder monochromatisierten UV-Lampen könnten dazu beitragen, sich bei breitbandiger Beleuchtung überdeckende Effekte voneinander zu trennen.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen kann der mehrstufige Aufbau unter Ausnutzung von Edelmetall-Thiol-Reaktionen vielversprechend sein. Ebenso könnte auch die Deposition aus der Gasphase, z. B. durch Aufdampfen im Vakuum, eine Anwendung der Methode auch auf Adsorbate zulassen, die eine nasschemische Prozessierung nicht erlauben würden. Zudem besteht die Möglichkeit, die abgeschiedenen Strukturen vom Substrat zu lösen und in andere Umgebungen zu transferieren. Dies könnte beispielsweise durch die Einbettung in eine Polymerschicht geschehen. Die Versuche zur Abscheidung von β-Amyloid-Proteinen verweisen darüber hinaus auf mögliche biophysikalische Anwendungen von domänenstrukturiertem $LiNbO_3$, wie z. B. die Beeinflussung lebender Zellen. In diesem Zusammenhang wäre auch eine Anwendung rein elektrostatischer Methoden wie der pyroelektrischen Erzeugung von Nettoladungsdichten zu erwägen, da die Biokompatibilität der für oberflächenchemische Methoden nötigen hochenergetischen UV-Photonen zweifelhaft ist.

Eine Fragestellung von großem Interesse ist außerdem, ob die reaktive Zone an der Domänenwand durch eine veränderte Prozessführung schmaler gemacht werden kann. Damit könnte ein Übergang vom Sub-µm- in den Nanobereich nicht nur in der Höhe, sondern auch in der Breite der Strukturen erfolgen. Dies ließe sich möglicherweise durch höhere Beleuchtungsintensitäten oder die Benutzung anderer Lösungsmittel als Wasser erzielen. Der im Rahmen dieser Dissertation erarbeitete Stand der experimentellen Untersuchungen zeigt bereits das grundlegende Potential von $LiNbO_3$, den Aufbau von Nanostrukturen ohne die Notwendigkeit von nanoskaligen ferroelektrischen Domänen zu erlauben. Der Schlüssel hierzu liegt in der materialtypischen Konzentration der Reaktivität auf die Domänenwände, welche diesem Material eine Sonderstellung in der Gruppe der Substratmaterialien für die Ferroelektrische Lithografie einräumt.

Anhang

A.1 Elektrostatische Feldverteilung in periodisch gepoltem $LiNbO_3$

Neben dem in [24] vorgestellten und in [23] praktizierten Verfahren ist es auch möglich, die Feldverteilung innerhalb und außerhalb eines abgeschirmten, periodisch gepolten und unendlich ausgedehnten Ferroelektrikums ohne Fourierentwicklung zu berechnen.

Ausgegehend vom allgemeinen Ausdruck für eine durch die Ladungsdichte $\rho(\vec{r'})$ am Ort $\vec{r}$ erzeugte dielektrische Verschiebung

$$\vec{D}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r' \rho(\vec{r'}) \frac{\vec{r} - \vec{r'}}{\mid \vec{r} - \vec{r'} \mid^3}$$

ergibt sich die zugehörige elektrische Feldstärke aus

$$\vec{E} = \frac{\hat{\varepsilon}^{-1}}{\varepsilon_0} \vec{D}$$

Dabei bezeichnet

$$\hat{\varepsilon}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/\varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & 1/\varepsilon_x & 0 \\ 0 & 0 & 1/\varepsilon_z \end{pmatrix}$$

das Inverse des dielektrischen Tensors, hier in kartesischen Koordinaten mit z als polarer Achse dargestellt. Die Domänenstreifen seien in y unendlich weit ausgedehnt, damit ergibt sich aus Symmetriegründen $E_y = 0$. Außerdem sind die Komponenten E_x und E_z nicht mehr von der y-Koordinate abhängig: $E_x(\vec{r}) = E_x(x,z)$, $E_z(\vec{r}) = E_z(x,z)$. Es handelt sich also nur noch um ein zweidimansionales Problem in der x,z-Ebene.

Die Abschirmschicht befindet sich außerhalb des Ferroelektrikums und unterliegt daher einer anderen Dielektrizitätskonstante. Diese Tatsache wurde für die hier beschriebenen Betrachtungen vernachlässigt. Unter der Annahme,

die Abschirmschicht bestehe hauptsächlich aus Wasser ($\varepsilon = 80$), ist der Unterschied zu $LiNbO_3$ mit $\varepsilon_{11}^T = \varepsilon_x = 84$; $\varepsilon_{33}^T = \varepsilon_z = 30$ ohnehin nicht sehr groß. Damit kann für die Ladungsdichte im Fall von Domänenwänden in der y,z-Ebene angesetzt werden:

$$\rho(\vec{r'}) = f(x') \cdot (\sigma \cdot \delta(z') - a \cdot \sigma \cdot \delta(z' - h))$$

wobei σ die intrinsische Oberflächenladung, a den Abschirmgrad ($a = 0$: unabgeschirmt, a=1: vollständig abgeschirmt) und h den Abstand der Abschirmschicht von der Oberfläche des Ferroelektrikums bezeichnet. In [23] wird hierfür $h = 0.25\,\text{nm}$ angesetzt, was in der Größenordnung des Nitrationenradius liegt (0,189 nm nach [135]). Die Funktion $f(x')$ beschreibt den Vorzeichenwechsel der intrinsischen Oberflächenladungsdichte beim Überschreiten einer Domänengrenze bzw. den stetigen Übergang vom einen in den anderen Zustand unter der Annahme einer endlichen Domänenwandbreite.

A.1.1 Unendlich dünne Domänenwände

In diesem Fall gilt mit der Periodenlänge L und $n \in \mathbb{Z}$:

$$f(x') = \begin{cases} 1 & nL \leq x' < (n + 1/2)L \\ -1 & (n + 1/2)L \leq x' < (n + 1)L \end{cases}$$

Für die Felder ergibt sich nach Einsetzen der Ladungsdichte:

$$\begin{aligned} D_x(x,z) = \frac{\sigma}{4\pi} \Bigg[& \int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x')(x - x') \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy'}{[(x - x')^2 + (y - y')^2 + z^2]^{3/2}} \\ & - a \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x')(x - x') \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy'}{[(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - h)^2]^{3/2}} \Bigg] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_z(x,z) = \frac{\sigma}{4\pi} \Bigg[& z \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy'}{[(x - x')^2 + (y - y')^2 + z^2]^{3/2}} \\ & - a \cdot (z - h) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy'}{[(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - h)^2]^{3/2}} \Bigg] \end{aligned}$$

Unter Verwendung von

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy'}{[A^2 + (B - y')^2]^{3/2}} = \frac{2}{A^2}$$

kann die Integration über y' ausgeführt werden, und es bleibt

$$D_x(x,z) = \frac{\sigma}{2\pi}\left(\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \frac{x-x'}{(x-x')^2+z^2} - a\cdot\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \frac{x-x'}{(x-x')^2+(z-h)^2}\right)$$

$$D_z(x,z) = \frac{\sigma}{2\pi}\left(z\cdot\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \frac{1}{(x-x')^2+z^2} - a\cdot(z-h)\cdot\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \frac{1}{(x-x')^2+(z-h)^2}\right)$$

Die Funktion $f(x')$, welche den Polaritätswechsel der Domänen wiedergibt, lässt sich als unendliche Reihe vor das Integral ziehen:

$$D_x(x,z) = \frac{\sigma}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\left[\int_{nL}^{(n+1/2)L} dx' \frac{x-x'}{(x-x')^2+z^2} - \int_{(n+1/2)L}^{(n+1)L} dx' \frac{x-x'}{(x-x')^2+z^2} - a\cdot\left(\int_{nL}^{(n+1/2)L} dx' \frac{x-x'}{(x-x')^2+(z-h)^2} - \int_{(n+1/2)L}^{(n+1)L} dx' \frac{x-x'}{(x-x')^2+(z-h)^2}\right)\right]$$

$$D_z(x,z) = \frac{\sigma}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\left[z\cdot\int_{nL}^{(n+1/2)L} \frac{dx'}{(x-x')^2+z^2} - z\cdot\int_{(n+1/2)L}^{(n+1)L} \frac{dx'}{(x-x')^2+z^2} - a\cdot(z-h)\cdot\left(\int_{nL}^{(n+1/2)L} \frac{dx'}{(x-x')^2+(z-h)^2} - \int_{(n+1/2)L}^{(n+1)L} \frac{dx'}{(x-x')^2+(z-h)^2}\right)\right]$$

Die verleibenden Integrationen lassen sich unter Zuhilfenahme von

$$\int dx' \frac{B-x'}{A^2+(B-x')^2} = -\frac{1}{2}\ln(A^2+(B-x')^2) + c$$

und

$$\int \frac{dx'}{A^2+(B-x')^2} = -\frac{1}{A}\arctan\left(\frac{B-x'}{A}\right) + c$$

ausführen, und als Endergebnis ergibt sich

$$\begin{aligned} D_x(x,z) =& \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \big[\ln[(x-nL)^2+z^2] + \ln[(x-(n+1)L)^2+z^2] \\ & -2\ln[(x-(n+1/2)L)^2+z^2] - a\cdot\ln[(x-nL)^2+(z-h)^2] \\ & - a\cdot\ln[(x-(n+1)L)^2+(z-h)^2] \\ & +2a\cdot\ln[(x-(n+1/2)L)^2+(z-h)^2]\big] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_z(x,z) =& \frac{\sigma}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[2\arctan\left(\frac{(n+1/2)L-x}{z}\right) - \arctan\left(\frac{nL-x}{z}\right)\right. \\ & - \arctan\left(\frac{(n+1)L-x}{z}\right) - 2a\cdot\arctan\left(\frac{(n+1/2)L-x}{z-h}\right) \\ & \left. +a\cdot\arctan\left(\frac{nL-x}{z-h}\right) + a\cdot\arctan\left(\frac{(n+1)L-x}{z-h}\right)\right] \end{aligned}$$

Im vollständig abgeschirmten Fall (a=1) ist das Feld in $< 1\,\mu\text{m}$ Tiefe bei Periodizitäten einiger µm im wesentlichen nur durch die nächsten Nachbarn bestimmt, so dass nur wenige Glieder der Reihe berücksichtigt werden müssen.

A.1.2 Endliche Domänenwandbreite

Ein Kompromiss zwischen realistischer Beschreibung und mathematischer Einfachheit der Lösung besteht darin, den Übergang der Ladungsdichten von ferroelektrischer Oberfläche und Abschirmschicht vom einen in den anderen Polungszustand innerhalb der Domänenwandbreite d_W linear zu gestalten. Damit ist die resultierende Funktion $f(x')$ stetig. Die Koordinaten x_4 und x_1 bezeichnen dabei den linken und den rechten Rand einer Domänenwand zwischen einer c^--Domäne (links) und c^+-Domäne (rechts). x_2 und x_3 bezeichnen die Ränder der Domänenwand im umgekehrten Fall.

$$f(x') = \begin{cases} 1 & x_1 \le x' < x_2 \\ 1 - 2\frac{x'-x_2}{d_W} & x_2 \le x' < x_3 \\ -1 & x_3 \le x' < x_4 \\ 2\frac{x'-x_4}{d_W} - 1 & x_4 \le x' < x_1 \end{cases}$$

mit ($n \in \mathbb{Z}$):

$$\begin{aligned} x_1(n) &= nL + d_W/2 \\ x_2(n) &= (n+1/2)L - d_W/2 \\ x_3(n) &= (n+1/2)L + d_W/2 \\ x_4(n) &= (n+1)L - d_W/2 \end{aligned}$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit empfiehlt sich folgende Zerlegung der gesuchten Feldkomponenten:

$$\begin{aligned} D_x(x,z) &= D_{x,0}(x,z) + D_{x,a}(x,z) + D_{x,b}(x,z) \\ D_z(x,z) &= D_{z,0}(x,z) + D_{z,a}(x,z) + D_{z,b}(x,z) \end{aligned}$$

Dabei sind $D_{x,0}$ und $D_{z,0}$ die Lösungen für den Fall einer vollständig paraelektrischen Domänenwand, d. h. verschwindender intrinsischer und Abschirmladungsdichte über die Domänenwandbreite. Dies entspricht dem Fall

$$f_0(x') = \begin{cases} 1 & x_1 \le x' < x_2 \\ -1 & x_3 \le x' < x_4 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

mit den Lösungen

$$\begin{aligned} D_{x,0}(x,z) = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \big[& \ln[(x-x_1)^2+z^2] + \ln[(x-x_4)^2+z^2] - \ln[(x-x_2)^2+z^2] \\ & - \ln[(x-x_3)^2+z^2] - a\cdot\ln[(x-x_1)^2+(z-h)^2] \\ & - a\cdot\ln[(x-x_4)^2+(z-h)^2] + a\cdot\ln[(x-x_2)^2+(z-h)^2] \\ & + a\cdot\ln[(x-x_3)^2+(z-h)^2]\big] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{z,0}(x,z) = \frac{\sigma}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Bigg[& \arctan\left(\frac{x_2-x}{z}\right) + \arctan\left(\frac{x_3-x}{z}\right) - \arctan\left(\frac{x_1-x}{z}\right) \\ & - \arctan\left(\frac{x_4-x}{z}\right) - a\cdot\arctan\left(\frac{x_2-x}{z-h}\right) - a\cdot\arctan\left(\frac{x_3-x}{z-h}\right) \\ & + a\cdot\arctan\left(\frac{x_1-x}{z-h}\right) + a\cdot\arctan\left(\frac{x_4-x}{z-h}\right)\Bigg] \end{aligned}$$

Diese Feldverläufe weisen jedoch wie im Fall verschwindender Wandbreite bei $z = 0$ Singularitäten an den Sprungstellen der Ladungsdichte auf. Diese werden durch die folgenden Korrekturterme behoben:

$$
\begin{aligned}
D_{x,a}(x,z) = &-\frac{\sigma}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\Bigg[\left(\frac{1}{2}+\frac{x_2-x}{d_W}\right)\cdot\ln\frac{(x-x_3)^2+z^2}{(x-x_2)^2+z^2}-2\\
&-\frac{2z}{d_W}\left(\arctan\frac{x-x_3}{z}-\arctan\frac{x-x_2}{z}\right)\\
&-a\cdot\left(\left(\frac{1}{2}+\frac{x_2-x}{d_W}\right)\cdot\ln\frac{(x-x_3)^2+(z-h)^2}{(x-x_2)^2+(z-h)^2}-2\right.\\
&\left.-\frac{2(z-h)}{d_W}\left(\arctan\frac{x-x_3}{z-h}-\arctan\frac{x-x_2}{z-h}\right)\right)\Bigg]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
D_{x,b}(x,z) = &-\frac{\sigma}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\Bigg[\left(-\frac{1}{2}+\frac{x-x_4}{d_W}\right)\cdot\ln\frac{(x-x_1-L)^2+z^2}{(x-x_4)^2+z^2}+2\\
&+\frac{2z}{d_W}\left(\arctan\frac{x-x_1-L}{z}-\arctan\frac{x-x_4}{z}\right)\\
&-a\cdot\left(\left(-\frac{1}{2}+\frac{x-x_4}{d_W}\right)\cdot\ln\frac{(x-x_1-L)^2+(z-h)^2}{(x-x_4)^2+(z-h)^2}+2\right.\\
&\left.+\frac{2(z-h)}{d_W}\left(\arctan\frac{x-x_1-L}{z-h}-\arctan\frac{x-x_4}{z-h}\right)\right)\Bigg]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
D_{z,a}(x,z) = &-\frac{\sigma}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\Bigg[\left(1+\frac{2}{d_W}(x_2-x)\right)\left(\arctan\frac{x-x_3}{z}-\arctan\frac{x-x_2}{z}\right)\\
&+\frac{z}{d_W}\cdot\ln\frac{(x-x_3)^2+z^2}{(x-x_2)^2+z^2}-a\cdot\left(\left(1+\frac{2}{d_W}(x_2-x)\right)\right.\\
&\left.\cdot\left(\arctan\frac{x-x_3}{z-h}-\arctan\frac{x-x_2}{z-h}\right)+\frac{z-h}{d_W}\cdot\ln\frac{(x-x_3)^2+(z-h)^2}{(x-x_2)^2+(z-h)^2}\right)\Bigg]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
D_{z,b}(x,z) = &-\frac{\sigma}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\Bigg[\left(\frac{2}{d_W}(x-x_4)-1\right)\left(\arctan\frac{x-x_1-L}{z}-\arctan\frac{x-x_4}{z}\right)\\
&-\frac{z}{d_W}\cdot\ln\frac{(x-x_1-L)^2+z^2}{(x-x_4)^2+z^2}-a\cdot\left(\left(\frac{2}{d_W}(x-x_4)-1\right)\right.\\
&\cdot\left(\arctan\frac{x-x_1-L}{z-h}-\arctan\frac{x-x_4}{z-h}\right)\\
&\left.-\frac{z-h}{d_W}\cdot\ln\frac{(x-x_1-L)^2+(z-h)^2}{(x-x_4)^2+(z-h)^2}\right)\Bigg]
\end{aligned}
$$

Für die Integration wurde noch benutzt:

$$\int d\tilde{x}\frac{\tilde{x}^2}{\tilde{x}^2+z^2}=\tilde{x}-z\arctan\left(\frac{\tilde{x}}{z}\right)+c$$

A.2 Elektrostatisches Potential außerhalb von periodisch gepoltem $LiNbO_3$

Das Potential des elektrostatischen Feldes, welches von der intrischen und der Abschirmladungsdichte erzeugt wird, lässt sich auf ähnliche Weise berechnen. Von Bedeutung ist insbesondere der Potentialverlauf einige Nanometer oberhalb der Probenoberfläche ($z > 0$, $\varepsilon = 1$) für den Vergleich mit KPFM-Messungen. Die Tatsache, dass sich die erzeugenden Ladungen in einem Medium mit anderer Dielektrizitätszahl befinden (Abschirmschicht bzw. Ferroelektrikum) wurde wiederum vernachlässigt.

Der Ansatz für das Potential lautet:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r'})}{\mid \vec{r} - \vec{r'} \mid}$$

Das Einsetzen der Ladungsdichte liefert den Ausdruck:

$$\varphi(x,z) = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dy' \left(\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + z^2}} - \frac{a}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-h)^2}} \right)$$

Unter Benutzung von

$$\int \frac{dy'}{\sqrt{A^2 + (B-y')^2}} = -\text{arsinh}\frac{B-y'}{A} + c$$

sowie der Näherung für große C

$$\text{arsinh}C \approx \ln(2C)$$

und

$$\begin{aligned} \int dx' \ln(A^2 + (B-x')^2) &= -(B-x')\ln(A^2 + (B-x')^2) \\ &\quad +2(B-x') - 2A\arctan\frac{B-x'}{A} + c \end{aligned}$$

folgt nach Weglassen divergierender Terme für das Potential im Fall unendlich dünner Domänenwände

$$\varphi(x,z) = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} [2g(x-(n+1/2)L,z) - g(x-nL,z) - g(x-(n+1)L,z) \\ -2ag(x-(n+1/2)L,z-h) + ag(x-nL,z-h) + ag(x-(n+1)L,z-h)]$$

mit

$$g(u,w) := u \ln(u^2 + w^2) + 2w \arctan \frac{u}{w}$$

Die Berücksichtigung einer endlichen Wandbreite kann analog zu den Feldberechungen erfolgen. Aufgrund des „glatteren“ Verlaufs des Potentials gegenüber der Feldstärke sind die Abweichungen durch eine endliche Domänenwandbreite hier allerdings deutlich weniger ausgeprägt.

Literaturverzeichnis

[1] H. Hillmer: *Die vielen Väter des Transistors: Meilensteine in der Geschichte des Festkörperverstärkers*. Physik in unserer Zeit **39**, 296–300 (2008).

[2] G. Moore: *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics **38**, 114–117 (1965).

[3] B. Stackhouse, S. Bhimji, C. Bostak, D. Bradley, B. Cherkauer, J. Desai, E. Francom, M. Gowan, P. Gronowski, D. Krueger, C. Morganti und S. Troyer: *A 65 nm 2-Billion Transistor Quad-Core Itanium Processor*. IEEE Journal of Solid-State Circuits **44**, 18–31 (2009).

[4] T. Ito und S. Okazaki: *Pushing the limits of lithography*. Nature **406**, 1027–1031 (2000).

[5] H. J. Levinson: *Principles of lithography 2nd Edition*, S. 375–412. SPIE - The International Society for Optical Engineering (2005).

[6] G. M. Whitesides und B. Grzybowski: *Self-Assembly at All Scales*. Nature **295**, 2418–2421 (2002).

[7] H. Li, J. D. Carter und T. H. LaBean: *Nanofabrication by DNA self-assembly*. Materials Today **12**, 24–32 (2009).

[8] U. Zerweck-Trogisch: *Auflösungsvermögen und Genauigkeit der Kelvinsonden-Rasterkraftmikroskopie und deren Anwendung an molekularen Systemen*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2007).

[9] E. C. Walter, B. J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze und R. M. Penner: *Noble and Coinage Metal Nanowires by Electrochemical Step Edge Decoration*. Journal of Physical Chemistry B **106**, 11409–11411 (2002).

[10] R. Otero, Y. Naitoh, F. Rosei, P. Jiang, P. Thostrup, A. Gourdon, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim und F. Besenbacher: *One-Dimensional Assembly and Selective Orientation of Lander Molecules on an O-Cu Template*. Angewandte Chemie **43**, 2092–2095 (2004).

[11] P. Milde: *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur gesteuerten Adsorption organischer Moleküle an lokal strukturierten Oberflächen*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2007).

[12] S. V. Kalinin: *Nanoscale electric phenomena at oxide surfaces and interfaces by scanning probe microscopy*. Dissertation, University of Pennsylvania, USA (2002).

[13] S. V. Kalinin, D. E. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, R. Shao und J. H. Ferris: *Ferroelectric Lithography of Multicomponent Nanostructures*. Advanced Materials **16**, 795–799 (2004).

[14] W. Borchardt-Ott: *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, S. 158–169. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2009).

[15] F. Peter: *Piezoresponse Force Microscopy and Surface Effects of Perovskite Ferroelectric Nanostructures*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich (2006).

[16] J. F. Scott: *Ferroelectric Memories*, S. 2. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (2000).

[17] J. Valasek: *Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt*. Physical Review **17**, 475–481 (1921).

[18] M. E. Lines und A. M. Glass: *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, S. 8 ff. Clarendon Press, Oxford (1977).

[19] S. Horiuchi und Y. Tokura: *Organic ferroelectrics*. Nature Materials **7**, 357–366 (2008).

[20] J. F. Scott: *Ferroelectric Memories*, S. 5–7. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (2000).

[21] M. E. Lines und A. M. Glass: *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, S. 87–88. Clarendon Press, Oxford (1977).

[22] J. Hanson, B. Rodriguez, R. Nemanich und A. Gruverman: *Fabrication of metallic nanowires on a ferroelectric template via photochemical reaction*. Nanotechnology **17**, 4946–4949 (2006).

[23] J. N. Hanson: *Domain Patterned Ferroelectric Surfaces for Selective Deposition via Photochemical Reaction*. Dissertation, North Carolina State University, USA (2007).

[24] S. V. Kalinin und D. A. Bonnell: *Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces*. Physical Review B **63**, 125411, 1–13 (2001).

[25] M. Müller: *Wechselwirkung von Licht mit ferroelektrischen Domänen in Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristallen*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2004).

[26] C. B. Sawyer und C. H. Tower: *Rochelle Salt as a Dielectric*. Physical Review **35**, 269–273 (1930).

[27] aixACCT Systems GmbH, Dennewartstr. 25-27, 52068 Aachen, Deutschland: *Bedienungsanleitung TF Analyzer 2000, Hysteresis Software Version 2.2* (2007).

[28] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, S. 556 ff. R. Oldenbourg, München und John Wiley & Sons, Frankfurt am Main (1973).

[29] T. Volk und M. Wöhlecke: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, S. 24–27. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008).

[30] V. Gopalan, V. Dierolf und D. A. Scrymgeour: *Defect - Domain Wall Interactions in Trigonal Ferroelectrics*. Annual Review of Materials Research **37**, 449–489 (2007).

[31] T. Volk und M. Wöhlecke: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, S. 1–7. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008).

[32] S. R. Phillpot und V. Gopalan: *Coupled displacive and order-disorder dynamics in $LiNbO_3$ by molecular-dynamics simulation*. Applied Physics Letters **84**, 1916–1918 (2004).

[33] R. S. Weis und T. K. Gaylord: *Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure*. Applied Physics A **37**, 191–203 (1985).

[34] V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa und K. Kitamura: *The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of $LiNbO_3$ crystals*. Applied Physics Letters **72**, 1981–1983 (1998).

[35] T. Volk und M. Wöhlecke: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, S. 10–14. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008).

[36] T. Volk und M. Wöhlecke: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, S. 27–28, 45. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008).

[37] P. Günter und J.-P. Huignard (Herausgeber): *Photorefractive Materials and Their Applications 2*, S. 165–168. Springer Science + Business Media, New York (2007).

[38] M. C. Wengler: *Lichtinduzierte Inversion ferroelektrischer Domänen in Lithiumniobat-Kristallen*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2005).

[39] T. Volk und M. Wöhlecke: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, S. 34–44. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008).

[40] M.-L. Hu, L.-J. Hu und J.-Y. Chang: *Polarization Switching of Pure and MgO-doped Lithium Niobate Crystals*. Japanese Journal of Applied Physics **42**, 7414–7417 (2003).

[41] V. Gopalan und M. C. Gupta: *Origin and characteristics of internal fields in $LiNbO_3$ crystals*. Ferroelectrics **198**, 49–59 (1997).

[42] J. Fousek und V. Janovec: *The Orientation of Domain Walls in Twinned Ferroelectric Crystals*. Journal of Applied Physics **40**, 135–142 (1969).

[43] V. Y. Shur, A. I. Lobov, A. G. Shur, E. L. Rumyantsev und K. Gallo: *Shape Evolution of Isolated Micro-Domains in Lithium Niobate*. Ferroelectrics **360**, 111–119 (2007).

[44] C. Restoin, C. Darraud-Taupiac, J. L. Decossas, J. C. Vareille, J. Hauden und A. Martinez: *Ferroelectric domain inversion by electron beam on $LiNbO_3$ and Ti:$LiNbO_3$*. Journal of Applied Physics **88**, 6665–6668 (2000).

[45] R. G. Batchko, V. Y. Shur, M. M. Fejer und R. L. Byer: *Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain patterning and efficient blue light generation.* Applied Physics Letters **75**, 1673–1675 (1999).

[46] K. Mizuuchi, A. Morikawa, T. Sugita und K. Yamamoto: *Electric-field poling in Mg-doped $LiNbO_3$.* Journal of Applied Physics **96**, 6585–6590 (2004).

[47] C. H. Ahn, T. Tybell, L. Antognazza, K. Char, R. H. Hammond, M. R. Beasley, O. Fischer und J.-M. Triscone: *Local, Nonvolatile Electronic Writing of Epitaxial $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3/SrRuO_3$ Heterostructures.* Science **276**, 1100–1103 (1997).

[48] L. M. Eng: *Nanoscale domain engineering and characterization of ferroelectric domains.* Nanotechnology **10**, 405–411 (1999).

[49] K. Terabe, M. Nakamura, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh und Y. Cho: *Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric $LiNbO_3$ crystal.* Applied Physics Letters **82**, 433–435 (2003).

[50] B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, A. Kingon, A. Gruverman, S. V. Kalinin, K. Terabe, X. Y. Liu und K. Kitamura: *Domian growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy.* Applied Physics Letters **86**, 012906, 1–3 (2005).

[51] Y. Cho, K. Fujimoto, Y. Hiranaga, Y. Wagatsuma, A. Onoe, K. Terabe und K. Kitamura: *Terabit $inch^{-2}$ ferroelectric data storage using scanning nonlinear dielectric microscopy nanodomain engineering system.* Nanotechnology **14**, 637–642 (2003).

[52] X. Liu, K. Terabe und K. Kitamura: *Ferroelectric Nanodomain Properties in Near-Stoichiometric and Congruent $LiNbO_3$ Crystals Investigated by Scanning Force Microscopy.* Japanese Journal of Applied Physics **44**, 7012–7014 (2005).

[53] E. I. Shishkin, A. V. Ievlev, E. V. Nikolaeva, M. S. Nebogatikov und V. Y. Shur: *Local Study of Polarization Reversal Kinetics in Ferroelectric Crystals Using Scanning Probe Microscopy.* Ferroelectrics **374**, 26–32 (2008).

[54] M. Abplanalp, J. Fousek und P. Günter: *Higher Order Ferroic Switching Induced by Scanning Force Microscopy.* Physical Review Letters **86**, 5799–5802 (2001).

[55] T. Morita und Y. Cho: *Polarization reversal anti-parallel to the applied electric field observed using a scanning nonlinear dielectric microscopy.* Applied Physics Letters **84**, 257–259 (2004).

[56] S. V. Kalinin, A. Gruverman, B. J. Rodriguez, J. Shin, A. P. Baddorf, E. Karapetian und M. Kachanov: *Nanoelectromechanics of polarization switching in piezoresponse force microscopy.* Journal of Applied Physics **97**, 074305, 1–6 (2005).

[57] D. Dahan, M. Molotskii, G. Rosenman und Y. Rosenwaks: *Ferroelectric domain inversion: The role of humidity.* Applied Physics Letters **89**, 152902, 1–3 (2006).

[58] X. Liu, K. Terabe und K. Kitamura: *Stability of engineered domains in ferroelectric $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ crystals.* Physica Scripta **T129**, 103–107 (2007).

[59] Y. Kan, X. Lu, X. Wu und J. Zhu: *Domain reversal and relaxation in $LiNbO_3$ single crystals studied by piezoresponse force microscope.* Applied Physics Letters **89**, 262907, 1–3 (2006).

[60] M. I. Molotskii und M. M. Shvebelman: *Decay of ferroelectric domains formed in the field of an atomic force microscope.* Journal of Applied Physics **97**, 084111, 1–6 (2005).

[61] G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin, Y. Rosenwaks und M. Molotskii: *Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy.* Applied Physics Letters **82**, 103–105 (2003).

[62] M. Molotskii, A. Agronin, P. Urenski, M. Shvebelman, G. Rosenman und Y. Rosenwaks: *Ferroelectric Domain Breakdown.* Physical Review Letters **90**, 107601, 1–4 (2003).

[63] M. Molotskii, Y. Rosenwaks und G. Rosenman: *Ferroelectric Domain Breakdown.* Annual Review of Materials Research **37**, 271–296 (2007).

[64] H. Ito, C. Takyu und H. Inaba: *Fabrication of periodic domain grating in $LiNbO_3$ by electron beam writing for application of nonlinear optical processes.* Electronics Letters **27**, 1221–1222 (1991).

[65] Y. Glickman, E. Winebrand, A. Arie und G. Rosenman: *Electron-beam-induced domain poling in $LiNbO_3$ for two-dimensional nonlinear frequency conversion.* Applied Physics Letters **88**, 011103, 1–3 (2006).

[66] L. Jentjens, H. Hattermann, K. Peithmann, M. Haaks, K. Maier und M. Kösters: *Domain reversal properties and refractive index changes of magnesium doped lithium niobate upon ion exposure*. Journal of Applied Physics **103**, 034104, 1–5 (2008).

[67] L. Jentjens, K. Peithmann, K. Maier, H. Steigerwald und T. Jungk: *Radiation-damage-assisted ferroelectric domain structuring in magnesium-doped lithium niobate*. Applied Physics B **95**, 441–445 (2009).

[68] M. Lilienblum, A. Ofan, A. Hoffmann, O. Gaathon, L. Vanamurthy, S. Bakhru, H. Bakhru, R. M. Osgood Jr. und E. Soergel: *Low-voltage nanodomain writing in He-implanted lithium niobate crystals*. Applied Physics Letters **96**, 082902, 1–3 (2010).

[69] M. Müller, E. Soergel und K. Buse: *Influence of ultraviolet illumination on the poling characteristics of lithium niobate crystals*. Applied Physics Letters **83**, 1824–1826 (2003).

[70] H. Steigerwald, F. Luedtke und K. Buse: *Ultraviolet light assisted periodic poling of near-stoichiometric, magnesium-doped lithium niobate crystals*. Applied Physics Letters **94**, 032906, 1–3 (2009).

[71] M. Fujimura, T. Sohmura und T. Suhara: *Fabrication of domain-inverted gratings in MgO:LiNbO$_3$ by applying voltage under ultraviolet irradiation through photomask at room temperature*. Electronic Letters **39**, 719–721 (2003).

[72] A. Haußmann: *UV-unterstützte Erzeugung ferroelektrischer Domänenmuster in Lithiumniobat zur selektiven Abscheidung von Adsorbaten*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2006).

[73] T. Volk und M. Wöhlecke: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, S. 197–200. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008).

[74] V. Dierolf und C. Sandmann: *Direct-write method for domain inversion patterns in LiNbO$_3$*. Applied Physics Letters **84**, 3987–3989 (2004).

[75] C. Sandmann und V. Dierolf: *The role of defects in light induced domain inversion in lithium niobate*. Physica Status Solidi (c) **2**, 136–140 (2005).

[76] C. E. Valdivia, C. L. Sones, S. Mailis, R. W. Eason, M. C. Wengler und K. Buse: *Visible-Light-Induced Tenfold Reduction of the Electric Field*

Required for Ferroelectric Domain Nucleation in MgO-Doped Lithium Niobate. In: *Conference on Lasers and Electro-Optics / Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies*, S. 399–401 (2005).

[77] C. L. Sones, M. C. Wengler, C. E. Valdivia, S. Mailis, R. W. Eason und K. Buse: *Light-induced order-of-magnitude decrease in the electric field for domain nucleation in MgO-doped lithium niobate crystals*. Applied Physics Letters **86**, 212901, 1–3 (2005).

[78] Y. Zhi, D. Liu, W. Qu, Z. Luan und L. Liu: *Wavelength dependence of light-induced domain nucleation in MgO-doped congruent $LiNbO_3$ crystal*. Applied Physics Letters **90**, 042904, 1–3 (2007).

[79] H. Zeng, Y. Kong, H. Liu, S. Chen, Z. Huang, X. Ge und J. Xu: *Light-induced superlow electric field for domain reversal in near-stoichiometric magnesium-doped lithium niobate*. Journal of Apllied Physics **107**, 063514, 1–4 (2010).

[80] A. C. Muir, C. L. Sones, S. Mailis, R. W. Eason, T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel: *Direct-writing of inverted domains in lithium niobate using a continuous wave ultra violet laser*. Optics Express **16**, 2336–2350 (2008).

[81] C. L. Sones, A. C. Muir, Y. J. Ying, S. Mailis, R. W. Eason, T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel: *Precision nanoscale domain engineering of lithium niobate via UV laser induced inhibition of poling*. Applied Physics Letters **92**, 072905, 1–3 (2008).

[82] C. E. Valdivia, C. L. Sones, J. G. Scott, S. Mailis, R. W. Eason, D. A. Scrymgeour, V. Gopalan, T. Jungk, E. Soergel und I. Clark: *Nanoscale surface domain formation on the +z face of lithium niobate by pulsed ultraviolet laser illumination*. Applied Physics Letters **86**, 022906, 1–3 (2005).

[83] V. Y. Shur, D. K. Kuznetsov, A. I. Lobov, D. V. Pelegov, E. V. Pelegova, V. V. Osipov, M. G. Ivanov und A. N. Orlov: *Self-Similar Surface Nanodomain Structures Induced by Laser Irradiation in Lithium Niobate*. Physics of the Solid State **50**, 717–723 (2008).

[84] C. L. Sones, C. E. Valdivia, J. G. Scott, S. Mailis, R. W. Eason, D. A. Scrymgeour, V. Gopalan, T. Jungk und E. Soergel: *Ultraviolet laser-*

induced sub-micron periodic domain formation in congruent undoped lithium niobate crystals. Applied Physics B **80**, 341–344 (2005).

[85] S. Mailis: *UV laser induced ferroelectric domain inversion in lithium niobate single crystals*. Journal of Optics **12**, 095601, 1–7 (2010).

[86] C. L. Sones, S. Mailis, W. S. Brocklesby, R. W. Eason und J. R. Owen: *Differential etch rates in z-cut $LiNbO_3$ for variable HF/HNO_3 concentrations*. Journal of Materials Chemistry **12**, 295–298 (2002).

[87] I. E. Barry, G. W. Ross, P. G. R. Smith und R. W. Eason: *Ridge waveguides in lithium niobate fabricated by differential etching following spatially selective domain inversion*. Applied Physics Letters **74**, 1487–1488 (1999).

[88] S. Mailis, G. W. Ross, L. Reekie, J. A. Abernethy und R. W. Eason: *Fabrication of surface relief gratings on lithium niobate by combined UV laser and wet etching*. Electronics Letters **36**, 1801–1803 (2000).

[89] J. Capmanya, C. R. Fernández-Pousa, E. Diéguez und V. Bermúdez: *Surface-relief diffraction gratings based on selective etching of periodically poled lithium niobate*. Applied Physics Letters **83**, 5145–5147 (2003).

[90] I. E. Barry, G. W. Ross, P. G. R. Smith, R. W. Eason und G. Cook: *Microstructuring of lithium niobate using differential etch-rate between inverted and non-inverted ferroelectric domains*. Materials Letters **37**, 246–254 (1998).

[91] C. Sones, S. Mailis, V. Apostolopoulos, I. E. Barry, C. Gawith, P. G. R. Smith und R. W. Eason: *Fabrication of piezoelectric micro-cantilevers in domain-engineered $LiNbO_3$ single crystals*. Journal of Micromechanics and Microengineering **12**, 53–57 (2002).

[92] E. Soergel: *Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals*. Applied Physics B **81**, 729–752 (2005).

[93] W. J. Merz: *Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric $BaTiO_3$ Single Crystals*. Physical Review **95**, 690–698 (1954).

[94] V. Y. Shur: *Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$*. Journal of Materials Science **41**, 199–210 (2006).

[95] U. Agero, L. G. Mesquita, B. R. A. Neves, R. T. Gazzinelli und O. N. Mesquita: *Defocusing Microscopy*. Microscopy Research and Technique **65**, 159–165 (2004).

[96] V. Gopalan und T. E. Mitchell: *In situ video observation of 180° domain switching in $LiTaO_3$ by electro-optic imaging microscopy*. Journal of Applied Physics **85**, 2304–2311 (1999).

[97] T. Volk und M. Wöhlecke: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, S. 195–196. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008).

[98] M. Paturzo, L. Aiello, F. Pignatiello, P. Ferraro, P. de Natale, M. de Angelis und S. de Nicola: *Investigation of optical birefringence at ferroelectric domain wall in $LiNbO_3$ by phase-shift polarimetry*. Applied Physics Letters **88**, 151918, 1–3 (2006).

[99] Y. Uesu, H. Shibata, S. Suzuki und S. Shimada: *3D Images of Inverted Domain Structure in $LiNbO_3$ using SHG Interference Microscope*. Ferroelectrics **304**, 99–103 (2004).

[100] V. Y. Shur, E. I. Shishkin, E. V. Nikolaeva, M. S. Nebogatikov, D. O. Alikin, P. S. Zelenovskiy, M. F. Sarmanova und M. A. Dolbilov: *Study of Nanoscale Domain Structure Formation Using Raman Confocal Microscopy*. Ferroelectrics **398**, 91–97 (2010).

[101] X. Zhang, T. Hashimoto und D. C. Joy: *Electron holographic study of ferroelectric domain walls*. Applied Physics Letters **60**, 784–786 (1992).

[102] C.-L. Jia, S.-B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe und D. Hesse: *Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films*. Nature Materials **7**, 57–61 (2008).

[103] L. A. Bursill und P. J. Lin: *Electron Microscopic Studies of Ferroelectric Crystals*. Ferroelectrics **70**, 191–203 (1986).

[104] T. Otto: *Local-scale optical properties of single-crystal ferroelectrics*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2006).

[105] S. C. Schneider: *Scattering Scanning Near-Field Optical Microscopy on Anisotropic Dielectrics*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2007).

[106] Y. Cho, S. Kazuta und K. Matsuura: *Scanning nonlinear dielectric microscopy with nanometer resolution*. Applied Physics Letters **75**, 2833–2835 (1999).

[107] Y. Daimon und Y. Cho: *Cross-sectional observation of nanodomain dots formed in both congruent and stoichiometric $LiTaO_3$ crystals*. Applied Physics Letters **90**, 192906, 1–3 (2007).

[108] T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel: *Impact of the tip radius on the lateral resolution in piezoresponse force microscopy*. New Journal of Physics **10**, 013019, 1–9 (2008).

[109] P. Mokrý, M. Marvan und J. Fousek: *Patterning of dielectric nanoparticles using dielectrophoretic forces generated by ferroelectric polydomain films*. Journal of Applied Physics **107**, 094104, 1–10 (2010).

[110] G. L. Pearson und W. L. Feldmann: *Powder-Pattern Techniques for Delineating Ferroelectric Domain Structures*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **9**, 28–30 (1959).

[111] P. Mesquida und A. Stemmer: *Attaching Silica Nanoparticles from Suspension onto Surface Charge Patterns Generated by a Conductive Atomic Force Microscope Tip*. Advanced Materials **13**, 1395–1398 (2001).

[112] S. Grilli und P. Ferraro: *Dielectrophoretic trapping of suspended particles by selective pyroelectric effect in lithium niobate crystals*. Applied Physics Letters **92**, 232902, 1–3 (2008).

[113] C. Ke, X. Wang, X. P. Hu, S. N. Zhu und M. Qi: *Nanoparticle decoration of ferroelectric domain patterns in $LiNbO_3$ crystal*. Journal of Applied Physics **101**, 064107, 1–6 (2007).

[114] S. Habicht, R. J. Nemanich und A. Gruverman: *Physical adsorption on ferroelectric surfaces: photoinduced and thermal effects*. Nanotechnology **19**, 495303, 1–4 (2008).

[115] S. Dunn, D. Cullen, E. Abad-Garcia, C. Bertoni, R. Carter, D. Howorth und R. W. Whatmore: *Using the surface spontaneous depolarization field of ferroelectrics to direct the assembly of virus particles*. Applied Physics Letters **85**, 3537–3539 (2004).

[116] S. C. Bharath: *Characterization of Molecular and Atomic Species Adsorbed on Ferroelectric and Semiconductor Surfaces*. Dissertation, North Carolina State University, USA (2009).

[117] D. Li, M. H. Zhao, J. Garra, A. M. Kolpak, A. M. Rappe, D. A. Bonnell und J. M. Vohs: *Direct in situ determination of the polarization dependence of physisorption on ferroelectric surfaces*. Nature Materials **7**, 473–477 (2008).

[118] J. Garra, J. M. Vohs und D. A. Bonnell: *The effect of ferroelectric polarization on the interaction of water and methanol with the surface of $LiNbO_3(0001)$*. Surface Science **603**, 1106–1114 (2009).

[119] W.-C. Yang, B. J. Rodriguez, A. Gruverman und R. J. Nemanich: *Polarization-dependent electron affinity of $LiNbO_3$ surfaces*. Applied Physics Letters **85**, 2316–2318 (2004).

[120] Y. Yun, L. Kampschulte, M. Li, D. Liao und E. I. Altman: *Effect of Ferroelectric Poling on the Adsorption of 2-Propanol on $LiNbO_3(0001)$*. Journal of Physical Chemistry C **111**, 13951–13956 (2007).

[121] Y. Yun und E. I. Altman: *Using Ferroelectric Poling to Change Adsorption on Oxide Surfaces*. Journal of the American Chemical Society **129**, 15684–15689 (2007).

[122] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, J. H. Ferris, Q. Zhang und S. Dunn: *Atomic Polarization and Local Reactivity on Ferroelectric Surfaces: A New Route toward Complex Nanostructures*. Nano Letters **2**, 589–593 (2002).

[123] D. Li und D. A. Bonnell: *Ferroelectric lithography*. Ceramics International **34**, 157–164 (2008).

[124] A. Sawada und R. Abe: *New Decoration Techniques for Revealing Antiparallel 180° Domains in $BaTiO_3$*. Japanese Journal of Applied Physics **5**, 401–404 (1966).

[125] J. L. Giocondi und G. S. Rohrer: *Spatially Selective Photochemical Reduction of Silver on the Surface of Ferroelectric Barium Titanate*. Chemistry of Materials **13**, 241–242 (2001).

[126] J. L. Giocondi und G. S. Rohrer: *Spatial Separation of Photochemical Oxidation and Reduction Reactions on the Surface of Ferroelectric $BaTiO_3$*. Journal of Physical Chemistry B **105**, 8275–8277 (2001).

[127] X. Lei, D. Li, R. Shao und D. A. Bonnell: *In situ deposition/positioning of magnetic nanoparticles with ferroelectric nanolithography*. Journal of Materials Research **20**, 712–718 (2005).

[128] J. L. Giocondi und G. S. Rohrer: *The Influence of the Dipolar Field Effect on the Photochemical Reactivity of $Sr_2Nb_2O_7$ and $BaTiO_3$ Microcrystals.* Topics in Catalysis **49**, 18–23 (2008).

[129] A. Bhardwaj, N. V. Burbure, A. Gamalski und G. S. Rohrer: *Composition Dependence of the Photochemical reduction of Ag by $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.* Chemistry of Materials **22**, 3527–3534 (2010).

[130] N. V. Burbure, P. A. Salvador und G. S. Rohrer: *Influence of Dipolar Fields on the Photochemical Reactivity of Thin Titania Films on $BaTiO_3$ Substrates.* Journal of the American Ceramic Society **89**, 1943–2945 (2006).

[131] N. V. Burbure, P. A. Salvador und G. S. Rohrer: *Photochemical Reactivity of Titania Films on $BaTiO_3$ Substrates: Origin of Spatial Selectivity.* Chemistry of Materials, doi:10.1021/cm1018025 (2010).

[132] N. V. Burbure, P. A. Salvador und G. S. Rohrer: *Photochemical Reactivity of Titania Films on $BaTiO_3$ Substrates: Influence of Titania Phase and Orientation.* Chemistry of Materials, doi:10.1021/cm1018019 (2010).

[133] C. Rankin, C.-H. Chou, D. Conklin und D. A. Bonnell: *Polarization and Local Reactivity on Organic Ferroelectric Surfaces: Ferroelectric Nanolithography Using Poly(vinylidene fluoride).* ACS Nano **1**, 234–238 (2007).

[134] C. H. Hamann, A. Hamnett und W. Vielstich: *Electrochemistry*, S. 117. Wiley-VCH, Weinheim (2007).

[135] P. M. Jones und S. Dunn: *Interaction of Stern layer and domain structure on photochemistry of lead-zirconate-titanate.* Journal of Physics D: Applied Physics **42**, 065408, 1–5 (2009).

[136] S. Dunn, D. Tiwari, P. M. Jones und D. E. Gallardo: *Insights into the relationship between inherent materials properties of PZT and photochemistry for the development of nanostructured silver.* Journal of Materials Chemistry **17**, 4460–4463 (2007).

[137] P. M. Jones, D. E. Gallardo und S. Dunn: *Photochemical Investigation of a Polarizable Semiconductor, Lead-Zirconate-Titanate.* Chemistry of Materials **20**, 5901–5906 (2008).

[138] S. Dunn, P. M. Jones und D. E. Gallardo: *Photochemical Growth of Silver Nanoparticles on c^- and c^+ Domains on Lead Zirconate Titanate Thin Films*. Journal of the American Chemical Society **129**, 8724–8728 (2007).

[139] S. Dunn, S. Sharp und S. Burgess: *The photochemical growth of silver nanoparticles on semiconductor surfaces - initial nucleation stage*. Nanotechnology **20**, 115604, 1–6 (2009).

[140] D. Tiwari und S. Dunn: *Photochemistry on a polarisable semi-conductor: what do we understand today?* Journal of Materials Science **44**, 5063–5079 (2009).

[141] S. V. Kalinin: *Persönliche Mitteilung* (September 2010).

[142] T. Härtling: *Photochemical Tuning of Surface Plasmon Resonances in Metal Nanoparticles*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2009).

[143] P. M. Jones und S. Dunn: *Photo-reduction of silver salts on highly heterogeneous lead zirconate titanate*. Nanotechnology **18**, 185702, 1–6 (2007).

[144] D. Tiwari und S. Dunn: *Influence of annealing on the photochemical deposition of silver onto PZT thin films under UV irradiation*. Journal of the European Ceramic Society **29**, 2799–2805 (2009).

[145] D. Tiwari und S. Dunn: *Impact of Zr/Ti ratio in the PZT on the photoreduction of silver nanoparticles*. Materials Research Bulletin **44**, 1219–1224 (2009).

[146] X. Liu, K. Kitamura, K. Terabe, H. Hatano und N. Ohashi: *Photocatalytic nanoparticle deposition on $LiNbO_3$ nanodomain patterns via photovoltaic effect*. Applied Physics Letters **91**, 044101, 1–3 (2007).

[147] S. Dunn und D. Tiwari: *Influence of ferroelectricity on the photoelectric effect of $LiNbO_3$*. Applied Physics Letters **93**, 092905, 1–3 (2008).

[148] G. Binnig und H. Rohrer: *Scanning Tunneling Microscopy*. Helvetica Physica Acta **55**, 726–735 (1982).

[149] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber: *Atomic Force Microscopy*. Physical Review Letters **56**, 930–933 (1986).

[150] AIST-NT BV, Seradellaweg 10, NL-7325 WH Apeldoorn, Niederlande: *Bedienungsanleitung Smart SPM, Version 26.02.2010* (2010).

[151] S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse, E. Karapetian, B. Mirman, E. A. Eliseev und A. N. Morozovska: *Nanoscale Electromechanics of Ferroelectric and Biological Systems: A New Dimension in Scanning Probe Microscopy*. Annual Review of Materials Research **37**, 189–238 (2007).

[152] N. Balke, I. Bdikin, S. V. Kalinin und A. L. Kholkin: *Electromechanical Imaging and Spectroscopy of Ferroelectric and Piezoelectric Materials: State of the Art and Prospects for the Future*. Journal of the American Ceramic Society **92**, 1629–1647 (2009).

[153] B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin und R. Proksch: *Dual-Frequency Resonance-Tracking Atomic Force Microscopy*. Nanotechnology **18**, 475504, 1–6 (2007).

[154] T. Jungk: *Untersuchung der Abbildungsmechanismen ferroelektrischer Domänen mit dem Rasterkraftmikroskop*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2006).

[155] E. A. Eliseev, S. V. Kalinin, S. Jesse, S. L. Bravina und A. N. Morozovska: *Electromechanical detection in scanning probe microscopy: Tip models and materials contrast*. Journal of Applied Physics **102**, 014109, 1–11 (2007).

[156] T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel: *Challenges for the determination of piezoelectric constants with piezoresponse force microscopy*. Applied Physics Letters **91**, 253511, 1–3 (2007).

[157] R. Nath, S. Hong, J. A. Klug, A. Imre, M. J. Bedzyk, R. S. Katiyar und O. Auciello: *Effects of cantilever buckling on vector piezoresponse force microscopy imaging of ferroelectric domains in $BiFeO_3$ nanostructures*. Applied Phsics Letters **96**, 163101, 1–3 (2010).

[158] L. M. Eng, H.-J. Güntherodt, G. A. Schneider, U. Köpke und J. Muñoz Saldaña: *Nanoscale reconstruction of surface crystallography from three-dimensional polarization distribution in ferroelectric barium-titanate ceramics*. Applied Physics Letters **74**, 233–235 (1999).

[159] M. Abplanalp, L. M. Eng und P. Günter: *Mapping the domain distribution at ferroelectric surfaces by scanning force microscopy*. Applied Physics A **66**, S231–S234 (1998).

[160] F. Schlaphof: *Kraftmikroskopische Untersuchungen dünner ferroelektrischer Filme*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2005).

[161] O. Mieth: *Low Voltage Electron Emission from Ferroelectric Materials*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2010).

[162] T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel: *Contrast mechanisms for the detection of ferroelectric domains with scanning force microscopy*. New Journal of Physics **11**, 033029, 1–14 (2009).

[163] C. Loppacher, F. Schlaphof, S. Schneider, U. Zerweck, S. Grafström, L. Eng, A. Roelofs und R. Waser: *Lamellar ferroelectric domains in $PbTiO_3$ grains imaged and manipulated by AFM*. Surface Science **532-535**, 483–487 (2003).

[164] F. Johann, Y. J. Ying, T. Jungk, A. Hoffmann, C. L. Sones, R. W. Eason, S. Mailis und E. Soergel: *Depth resolution of piezoresponse force microscopy*. Applied Physics Letters **94**, 172904, 1–3 (2009).

[165] L. Eng, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, R. Lüthi, E. Meyer, T. Huser, H. Heinzelmann und H.-J. Güntherodt: *Ferroelectric Domain Characterisation and Manipulation: A Challenge for Scanning Probe Microscopy*. Ferroelectrics **222**, 153–162 (1999).

[166] E. Beyreuther: *Photon-assisted spectroscopy of electronic interface states in perovskite oxide heterostructures*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2007).

[167] X. Liu, K. Kitamura und K. Terabe: *Surface potential imaging of nanoscale $LiNbO_3$ domains investigated by electrostatic force microscopy*. Applied Physics Letter **89**, 132905, 1–3 (2006).

[168] U. Brackmann: *Lambdachrome® Laser Dyes*, S. 162–163. Lambda Physik AG, Göttingen, 3. Auflage (2000).

[169] C. Erler: *Synthesis of Metallic Nanowires Using Integrated DNA Molecules as Templates*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2010).

[170] D. R. Lide (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics 73rd edition*, S. 12–35. CRC Press, Boca Raton (1992).

[171] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter und R. M. Penner: *Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays*. Science **293**, 2227–2231 (2001).

[172] B. J. Murray, E. C. Walter und R. M. Penner: *Amine Vapor Sensing with Silver Mesowires*. Nano Letters **4**, 665–670 (2004).

[173] http://www.anaspec.com/products/product.asp?id=49200 (abgerufen am 08.12.2010).

[174] S. S. Sisodia und D. L. Price: *Role of the beta-amyloid protein in Alzheimer's disease*. FASEB Journal **9**, 366–370 (1995).

[175] W. Blaine Stine Jr., K. N. Dahlgren, G. A. Krafft und M. J. LaDu: *In Vitro Characterization of Conditions for Amyloid-beta Peptide Oligomerization and Fibrillogenesis*. Journal of Biological Chemistry **278**, 11612–11622 (2003).

[176] T. Fukuma, A. S. Mostaert, L. C. Serpell und S. P. Jarvis: *Revealing molecular-level surface structure of amyloid fibrils in liquid by means of frequency modulation atomic force microscopy*. Nanotechnology **19**, 384010, 1–6 (2008).

[177] K. Buse: *Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and experimental methods*. Applied Physics B **64**, 273–291 (1997).

[178] K. Buse: *Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals II: Materials*. Applied Physics B **64**, 391–407 (1997).

[179] I. Ionita und F. Jaque: *Photoconductivity and electron mobility in $LiNbO_3$ co-doped with Cr^{3+} and MgO*. Optical Materials **10**, 171–173 (1998).

[180] M. Kordel: *Fluoreszenzmessungen an gespeicherten Farbstoffmolekülionen in der Gasphase*. Dissertation, Universität Karlsruhe (2007).

[181] M. Schröder: *Leitfähige Domänenwände in Lithiumniobat bei Raumtemperatur*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2009).

[182] J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M. E. Hawkridge, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S. V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J. F. Scott, N. A. Spaldin, J. Orenstein und R. Ramesh: *Conduction at domain walls in oxide multiferroics*. Nature Materials **8**, 229–234 (2009).

[183] J. Seidel, P. Maksymovych, Y. Batra, A. Katan, S.-Y. Yang, Q. He, A. P. Baddorf, S. V. Kalinin, C.-H. Yang, J.-C. Yang, Y.-H. Chu, E. K. H.

Salje, H. Wormeester, M. Salmeron und R. Ramesh: *Domain Wall Conductivity in La-Doped $BiFeO_3$*. Physical Review Letters **105**, 197603, 1–3 (2010).

[184] A. Aird und E. K. H. Salje: *Sheet superconductivity in twin walls: experimental evidence of WO_{3-x}*. Journal of Physics: Condensed Matter **10**, L377–L380 (1998).

[185] A. Aird und E. K. H. Salje: *Enhanced reactivity of domain walls in WO_3 with sodium*. The European Physical Journal B **15**, 205–210 (2000).

[186] M. Kurumada, E. Iguchi und D. I. Savytskii: *Correlation between high ionic conductivity and twin structure of $La_{0.95}Sr_{0.05}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_3$*. Journal of Applied Physics **100**, 014107, 1–9 (2006).

[187] W. T. Lee und E. K. H. Salje: *Ionic Transport in Twin Domain Walls*. Ferroelectrics **303**, 3–7 (2004).

[188] S. Sanna, A. V. Gavrilenko und W. G. Schmidt: *Ab initio investigation of the $LiNbO_3$ (0001) surface*. Physica Status Solidi C **7**, 145–148 (2010).

Abbildungsverzeichnis

1.1 Platindraht, mittels Ferroelektrischer Lithografie aufgebaut . . 13

2.1 Klassifizierung der Kristallklassen 16
2.2 Makroskopische Hystereseschleife eines Ferroelektrikums . . . 17
2.3 Ideale Kristallstruktur von Lithiumniobat 22
2.4 Phasendiagramm des Systems Li_2O-Nb_2O_5 24
2.5 Schematische Hysteresekurve von Lithiumniobat 29
2.6 Typische Domänenformen in $LiNbO_3$ 30
2.7 Prinzip der Polung mit strukturierten Elektroden 32
2.8 Prinzip des optisch unterstützten Polens 36
2.9 Prinzip der elektrooptischen Domänenvisualisierung 43
2.10 Elektrooptischer Kontrast und Spannungsdoppelbrechung . . . 44
2.11 Elektrostatische Deposition geladener und ungeladener Partikel 50
2.12 Prinzip der Ferroelektrischen Lithografie 54
2.13 Domänenspezifische Verbiegung der elektronischen Bandstruktur 56
2.14 *Stern*-Schicht für ein Ferroelektrikum in wässriger $AgNO_3$-Lösung 58
2.15 Zeitliche Veränderung der Elektronenmigration durch den Abschattungseffekt 60
2.16 z-Komponente des elektrostatischen Feldes in periodisch gepoltem Lithiumniobat 63
2.17 AFM-Kraftsensor im Rasterelektronenmikroskop 66
2.18 Aufbau eines Rasterkraftmikroskops mit Lichtzeiger-Detektion 67
2.19 Prinzip des PFM-Modus 70
2.20 Kräfte auf die AFM-Spitze bei PFM 73
2.21 Rezentrierung des PFM-Histogramms 76
2.22 Prinzip des kraftsensitiven KPFM-Modus 78

3.1 UV-unterstützte Polung mit fokussiertem Laserlicht 88
3.2 Transmissionsspektren für $LiNbO_3$ unterschiedlicher Zusammensetzung 91

3.3 Proben-Topografie vor Abscheidungsversuchen 92
3.4 Versuchsaufbau zur photochemischen Deposition 93
3.5 Absorptionsspektren der Edelmetallsalzlösungen 94
3.6 Emissionsspektrum der Hochdruck-Quecksilberdampflampe HgE/2 97

4.1 UV-unterstützt geschriebene c^+-Oberflächendomänen 100
4.2 Selbstorganisierte Domänenstruktur durch UV-unterstützte Polung 101
4.3 Silberabscheidung auf Domänenwänden in $LiNbO_3$ 104
4.4 Vergleich der Silberabscheidung auf $LiNbO_3$-Substraten unterschiedlicher Zusammensetzung 106
4.5 Vergleich der Morphologien von Platindrähten 107
4.6 Auswertung der topografischen Daten der Platindrähte 108
4.7 Teststruktur für die Untersuchungen zum Anfangsstadium der Goldpartikelabscheidung 109
4.8 Anfangsstadium Goldabscheidung: Konzentration 5 µmol/l . . 110
4.9 Anfangsstadium Goldabscheidung: Konzentration 20 µmol/l . 111
4.10 Anfangsstadium Goldabscheidung: Konzentration 80 µmol/l . 112
4.11 Anfangsstadium Goldabscheidung: Konzentration 320 µmol/l . 113
4.12 Positionsvergleich Domänenwand-Goldpartikelabscheidung . . 115
4.13 Platindraht leitsilberkontaktiert 117
4.14 Stromstärke durch Platindraht bei zyklischer Anregungsspannung 118
4.15 Versuchsaufbau Auftrennexperiment 119
4.16 Ergebnisse Auftrennexperiment 121
4.17 Versuchsaufbau für Wasserstoffbehandlung 123
4.18 Platindraht für Wasserstoffbehandlung 124
4.19 Stromstärke während Wasserstoffbehandlung 125
4.20 Chemische Struktur des Rhodamin-6G-Moleküls 126
4.21 Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G 126
4.22 Abscheidung von Rhodamin 6G auf älterer Probe, AFM . . . 128
4.23 Anfangsstadium der Rhodaminabscheidung 129
4.24 Abscheidung von Rhodamin 6G auf älterer Probe, konfokal . . 130
4.25 Rhodamin auf frisch gepolter Probe, $-z$-Seite, AFM 131
4.26 Rhodamin auf frisch gepolter Probe, $+z$-Seite, AFM 132
4.27 Rhodamin auf frisch gepolter Probe, $+z$-Seite, konfokal 133
4.28 Eckeneffekt und Kristallsymmetrie 135
4.29 Veränderungen der Domänenform durch UV-Beleuchtung . . . 136
4.30 Chemische Struktur des β-Amyloid-Proteins 137

4.31 Fluoreszenzspektrum des 5-TAMRA-Farbstoffs 138
4.32 β-Amyloid, Dunkelfeldmikroskopie 139
4.33 β-Amyloid, AFM, großer Ausschnitt 140
4.34 β-Amyloid, AFM, kleiner Ausschnitt 141

5.1 Elektrostatisches Feld in $LiNbO_3$, Kompomemtendarstellung . 146
5.2 Elektrostatisches Feld in $LiNbO_3$, vektorielle Darstellung . . . 147
5.3 UV-induzierte Domänenwandleitfähigkeit 155

Tabellenverzeichnis

2.1 Kenngrößenvergleich kongruentes/stöchiometrisches $LiNbO_3$. 25
2.2 Literaturwerte zur Breite von 180°-Domänenwänden 47

3.1 Maximalkonzentrationen der Salzlösungen 95

Abkürzungsverzeichnis

Materialien:

$LiNbO_3$	Lithiumniobat
CLN	kongruentes Lithiumniobat
NSLN	nah-stöchiometrisches Lithiumniobat
Mg:$LiNbO_3$	magnesiumdotiertes Lithiumniobat
Mg:CLN	magnesiumdotiertes kongruentes Lithiumniobat
PPLN	periodisch gepoltes Lithiumniobat
$LiTaO_3$	Lithiumtantalat
CLT	kongruentes Lithiumtantalat
NSLT	nah-stöchiometrisches Lithiumtantalat
$BaTiO_3$	Bariumtitanat
PZT, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$	Blei-Zirkonat-Titanat

Messgeräte, -methoden, -bedingungen und -größen:

AFM	Rasterkraftmikroskop(ie)
PFM	Piezoresponse-Kraftmikroskopie
KPFM	Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
HRTEM	hochauflösende(s) Transmissionselektronenmikroskop(ie)
SNDM	nichtlinear-dielektrische Rasterkraftmikroskopie
σ	intrinsische ferroelektrische Oberflächenladungsdichte
σ_S	Abschirmladungsdichte
$\vec{n}$	Oberflächennormalen-Einheitsvektor
P_S	Spontanpolarisation
E_C	Koerzitivfeldstärke
T_C	*Curie*-Temperatur
d_{22}, d_{31}, d_{15}, d_{33}	piezoelektrische Tensorkomponenten in *Voigt*-Notation
ε	relative Dielektrizitätskonstante

Liste der Veröffentlichungen

Artikel

- A. Haussmann, P. Milde, C. Erler und L. M. Eng: *Ferroelectric Lithography: Bottom-up Assembly and Electrical Performance of a Single Metallic Nanowire.* Nano Letters **9**, 763-768 (2009).

Patente

- Deutsche Patentanmeldung DE 10 2010 014 390.1-55: *Domänenstrukturiertes ferroisches Element, Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung und zur Steuerung der elektrischen Leitfähigkeit der Domänenwände bei Raumtemperatur in diesen Elementen sowie Anwendungen des Elementes.* (zusammen mit L. M. Eng und M. Schröder)

Konferenzvorträge

- A. Haußmann, P. Milde, S. Grafström, Ch. Loppacher und L.M. Eng: *Ferroelectric lithography on doped $LiNbO_3$ single crystals and PZT thin films.* Second International Symposium "Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics", Jekaterinburg, Rußland 2007

- A. Haußmann und L.M. Eng: *Ferroelectric lithography on doped $LiNbO_3$ single crystals.* 72. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin 2008

- A. Haußmann und L.M. Eng: *Electronic transport across single metallic nanowires fabricated through ferroelectric lithography.* 73. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden 2009

- M. Schröder, A. Haußmann und L. M. Eng: *Room temperature domain wall conductivity in Mg-doped lithium niobate.* 74. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 2010

- A. Haußmann, M. Schröder, E. Beyreuther und L. M. Eng: *Bottom-up assembly of metallic and molecular nanostructures through ferroelectric lithography.* 10th International Symposium on Ferroic Domains, Prag, Tschechische Rebublik, 2010

- M. Schröder, A. Haußmann und L. M. Eng: *UV-induced domain wall conductivity in Mg-doped lithium niobate at room temperature.* 10th International Symposium on Ferroic Domains, Prag, Tschechische Rebublik, 2010

Poster

- A. Haußmann, M. T. Wenzel, S. Grafström, T. Härtling, C. Loppacher und L. M. Eng: *Controlling molecular adsorption through domain-patterned $LiNbO_3$.* 9th International Symposium on Ferroic Domains, Dresden 2006

- A. Haußmann, M. T. Wenzel, S. Grafström, T. Härtling, C. Loppacher und L. M. Eng: *Controlling molecular adsorption through domain-patterned $LiNbO_3$.* 71. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 2007

- P. Milde, O. Mieth, A. Haußmann und L.M. Eng: *PFM as a versatile tool for probing and manipulating ferroelectric samples.* Workshop "Piezoresponse Force Microscopy: Instrumentation, Techniques, and Applications", Oak Ridge, USA 2007

- A. Haußmann, M. Schröder, E. Beyreuther und L.M. Eng: Ferroelectric lithography: *The promising route for assembling metallic and molecular nanostructures.* 16th International Workshop on Oxide Electronics, Tarragona, Spanien 2009

- A. Haußmann, M. Schröder, E. Beyreuther und L. M. Eng: Ferroelectric lithography: *The promising route for assembling metallic and molecular nanostructures.* 74. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 2010

- M. Waegner, M. Hoffmann, A. Haußmann, G. Suchaneck, G. Gerlach und L. M. Eng: *Investigation of Nano-Patterned PZT Thin Films by Piezoresponse Force Microscopy.* Electronics System Integration Technology Conference, Berlin 2010

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

An erster Stelle ist hier Prof. Lukas Eng zu nennen, der mein Interesse an der Physik der Ferroelektrika weckte und den Fortgang der Arbeiten stets mit inspirierenden und motivierenden Anregungen begleitete. Wichtig für mich war auch die Gewährung organisatorischer Freiräume, die ich für ein kreatives Arbeiten für nötig befand.

Prof. Ekhard Salje danke ich für die schnelle und unkomplizierte Zusage, das Zweitgutachten für diese Dissertation zu erstellen.

Oliver Mieth als neuem FERROIX-Boss sei für die erste Durchsicht des Manuskripts gedankt, sowie für aufbauende und mahnende Worte während der Schreibphase und manche Augenöffnung im Hinblick auf Strategien in der Wissenschaftsplanung, die mir während mancher Anfälle von technisierter „Betriebsblindheit“ zu entgehen drohten.

Meinem ehemaligen Diplomanden Mathias Schröder (inzwischen Doktorand) danke ich für das unermüdliche AFM-Messen, das Einbringen vieler kühner Ideen zu den keinesfalls trivialen Vorgängen im Lithiumniobat sowie für die Entlastung in den vielen größeren und kleineren Hürden des Forschungsalltags (Kommunikation mit AFM-Herstellern, Patentantrag usw.).

Ohne das Erscheinen von Deepikaa Menon als Laborpraktikantin wären die Amyloid-Moleküle wohl für immer in der Kühltruhe vergessen worden. Danke für das Durchführen der Präparationsarbeiten.

Darüber hinaus danke ich den Mitgliedern des Graduiertenkollegs „Nano- und Biotechniken für das Packaging elektronischer Systeme“ für viele Diskussionen und Seminare an teils ungewöhnlichen Orten (Sektionssaal, Dreimastschoner...), die meinen Horizont über die Physik hinaus in elektrotechnischer und biologischer Richtung erweiterten. Besonders hervorheben möchte ich Christiane Erler (jetzt Schuster), deren Platinsalzspende viele der Experimente erst möglich machte und die mich auch später mit Pufferlösung, λ-DNA und den unverzichtbaren Laborrezepten zur Anwendung dieser Stoffe versorgte.

Dank und Gruß geht auch and die (ehemaligen) Mitglieder der „Bürogemeinschaft 140“ im Beyer-Bau, hier vor allem Tino Göhler und René Kullock aus meinem Studienjahrgang, mit denen ich bereits das „Minzkabinett“ bewohnen durfte, sowie Gunther „Hempelzone“ Scheunert und natürlich die Numeriker Matthias Schober und Andreas Hille.

Auch die weiteren Mitglieder der SPM²-Gruppe standen stets mit wissenschaftlichem und unwissenschaftlichem Rat (und Tat) zur Seite. Dabei denke ich sowohl an die zum Teil schon in die weite Welt verstreuten „Altvorderen“ (Elke Beyreuther, Thomas Härtling, Phillip Olk, Susanne Schneider, Sebastian Teich, Marc-Tobias „Mtob“ Wenzel, Ulrich „Schnulli“ Zerweck-Trogisch) als auch an die „ junge Garde“, die derzeit der Arbeitsgruppe ihren Stempel aufdrückt (u. a. Jana Becherer, Martin Hoffmann, Vera Hoffmann, Anja Krysztofinski, Tino Uhlig, Hans-Georg von Ribbeck, Andreas Thiessen). Nicht zu vergessen die „Gleichaltrigen“ Denny Köhler (mit dem unerschöpflichen Vorrat an Gesprächseinheiten), Marcus Cebula (nun schon seit einigen Jahren in Stockholm) und Peter Milde (viel Erfolg beim Schreiben!). Dank auch an Stefan Grafström, der sich trotz vieler anderer Aufgaben stets für das Vorwärtskommen der Ferroelektrischen Lithografie interessierte, und Ralf Raupach für sein technisches und technikhistorisches Wirken.

Darüber hinaus sei auch allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Photophysik für die besondere Arbeitsatmosphäre gedankt. Die Bewahrung und Weiterentwicklung der inzwischen über 100jährigen Tradition hat es mir ermöglicht, über den Tellerrand des wissenschaftlichen Tagesgeschäfts zu blicken und die eigene hobbyfotografische Betätigung deutlich zu bereichern.

Natürlich habe ich auch vielen außeruniversitären Unterstützern zu danken, ohne die die Doktorandenzeit für mich um vieles schwieriger und uninteressanter gewesen wäre. Daher sei hier das Stichwort „Dienstagsrunde“ (Speis, Trank & Gespräch) eingeworfen. Besonders zu Dank verpflichtet bin ich Eik Beier und Dirk Bauer dafür, dass sie sich als Nichtphysiker trotzdem durch dieses Werk arbeiteten und ihre Verbesserungsvorschläge einbrachten. Ebenso möchte ich mich bei meiner Familie für alle Unterstützung und Zerstreuung über die letzten Jahre bedanken.

Abschließend möchte ich einem jeden meine Dankbarkeit versichern, der sich in näherer oder fernerer Zukunft ganz oder teilweise auf diese (zugegeben nicht gerade kurze) Dissertation und ihren Inhalt gedanklich einzulassen beabsichtigt.

Erklärung

Diese Dissertation wurde am Institut für Angewandte Physik/Photophysik der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Lukas Eng angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere weiterhin, dass keinerlei frühere Promotionsverfahren stattgefunden haben.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden vom 20.03.2000, in der Fassung der vom Fakultätsrat am 19.06.2002 und 12.07.2002 beschlossenen und mit Erlass des Sächsischen Staatsministeriums für Wissenschaft und Kunst vom 18.03.2003 genehmigten Änderungen gemäß Satzung vom 16.04.2003 sowie gemäß der Änderungssatzung vom 17.07.2008, an.

Alexander Haußmann
Dresden, den 25.01.2011