
Herstellung und Charakterisierung
hochleitfähiger, ferroelektrischer
Domänenwände

Dissertation an der Fakultät Physik
der Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doctor rerum naturalium

vorgelegt von
Christian Godau
geboren am 05.01.1989 in Jena

Datum der Einreichung: 26.11.2018

Referent: Prof. Dr. Lukas M. Eng

Koreferent: Prof. Dr. Jan Seidel

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt die Herstellung und Charakterisierung hochleitfähiger ferroelektrischer Domänenwände in 5 *mol%* magnesiumdotierten Lithiumniobat-Einkristallen. Dabei kommen eindomänige Probenstücke zum Einsatz in die durch lokale Umpolung eine einzelne Domänenwand induziert wird. Die makroskopische Kontaktierung der erzeugten Struktur erfolgt mit Hilfe von aufgedampften Metallelektroden. Da die Domänenwände üblicherweise nur sehr kleine Leitfähigkeiten zeigen wird durch eine Hochspannungsbehandlung selbige nachhaltig um mehrere Größenordnungen erhöht. Einen tieferen Einblick in die Mechanismen der veränderten Transportcharakteristik gewähren die Rasterkraft- und Cherenkov-Second-Harmonic-Generation-Mikroskopie. Die Kombination aus oberflächensensitiver lokaler Leitfähigkeitsmessung und dreidimensionaler Topologieerfassung erweisen sich als ausgezeichnete komplementäre Methoden. Sie zeigen eine klare Korrelation zwischen Neigungswinkel der Wand im Verhältnis zur z-Achse und der gemessenen Leitfähigkeit. Über diesen Zusammenhang wird eine einfache, intuitive Theorie der Domänenwand im Bändermodell entwickelt, die das Verhalten quantitativ erklärt.

Es folgt die Untersuchung verschiedener Prozessparameter wie Elektrodenmaterial, Polungsprozedur sowie Dotierung des Lithiumniobats und deren Einfluss auf die Hochspannungsbehandlung. Zudem wird diese auch an Lithiumtantalat-Kristallen getestet.

Abschließend wird eine Echtzeitmessung der Domänenwand unter angelegtem Feld mittels Cherenkov-Second-Harmonic-Generation-Mikroskopie durchgeführt. Diese ist dabei in zwei bzw. drei räumlichen Dimensionen möglich, wobei letztere eine geringere Zeitauflösung besitzt. Es wird deutlich, dass die Geschwindigkeit mit der sich die Domänenwand bewegt, einen Gradienten entlang der z-Achse aufweist. Dieser ist von der Polarität des elektrischen Feldes abhängig.

Abstract

The scope of this PhD-thesis is the production and characterization of highly conductive ferroelectric domain walls in 5 *mol%* magnesium-doped lithium niobate single crystals. Therefore one domain wall is induced into a single domain sample by the means of a local poling procedure. The produced structure is contacted through evaporated macroscopic metal electrodes. Since domain walls typically exhibit low currents a high voltage treatment is applied to persistently increase the conductance by several orders of magnitude.

A deeper understanding of the mechanism behind the transport characteristics is given via atomic force microscopy and Cherenkov second-harmonic-generation-microscopy. The combination of surface sensitive conduction measurements and three dimensional topology detection prove to be magnificent complementary methods. A clear correlation between inclination with respect to the z-axis and local conductivity is found. Through this correlation a simple and intuitive theory is derived inside the band model, which quantitatively explains the observed behaviour.

Following some key process parameters like electrode material, poling procedure and doping of the lithiumniobate crystal are varied, while their influence on the high voltage treatment is investigated. Additionally the procedure is also applied to domain walls in lithium tantalate.

Lastly domain walls are observed in real time under the influence of an electric field via Cherenkov second-harmonic-generation-microscopy. There is the possibility of either two or three dimensional investigations while the latter bears a worse time resolution. It is shown that the speed of the domain wall movement holds a gradient along the z-axis, depending on the polarity of the electric field.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Ferroelektrizität	3
2.1.1	Piezoelektrizität und Pyroelektrizität	3
2.1.2	Generelle Eigenschaften	5
2.1.3	Domänen und Domänenwände	8
2.1.4	Domänenwandleitfähigkeit	13
2.2	Visualisierung von Domänenwänden	16
2.2.1	Lichtmikroskopie	16
2.2.2	Second Harmonic Generation Mikroskopie	18
2.2.3	Rasterkraftmikroskopie	23
2.2.4	Weitere Methoden	30
2.3	Lithiumniobat	32
2.3.1	Allgemeine Eigenschaften	32
2.3.2	Stöchiometrie	36
2.3.3	Intrinsische und extrinsische Defekte	38
2.3.4	Polaronen und Ladungstransport	41
3	Probenpräparation und Messmethoden	45
3.1	Probenmaterial und Zielsetzung	45
3.2	Domänenstrukturierung	46
3.2.1	Polung mit Metallelektroden	46
3.2.2	Polung mit Flüssigelektroden	48
3.3	Makroskopische Leitfähigkeit	51
3.4	Rasterkraftmikroskopie	52

3.5	Cherenkov SHG-Mikroskopie	54
3.5.1	Experimenteller Aufbau	54
3.5.2	Visualisierung der Daten	57
4	Ergebnisse und Diskussion	59
4.1	Herstellung leitfähiger Domänenwände I	59
4.1.1	„Enhancement“-Prozedur	59
4.1.2	Ursprung der erhöhten Leitfähigkeit	61
4.1.3	Langzeitstabilität	66
4.1.4	Transportmodell	68
4.2	Herstellung leitfähiger Domänenwände II	74
4.2.1	Kupfer-Elektroden	74
4.2.2	7% Mg:LNO	76
4.2.3	Drahtpolung	80
4.2.4	7% Mg:LTO	82
4.3	Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur	84
4.3.1	Umschalten mit Spannungsrampen	85
4.3.2	Umschalten mit Spannungspulsen	88
4.4	Echtzeitbeobachtung von Domänenwänden	93
4.4.1	„Enhancement“-Prozedur in 2D	93
4.4.2	Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur in 2D	98
4.4.3	Domänenwand-Dynamik in 3D	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Literaturverzeichnis	129
	Publikationsliste	131
	Danksagung	133
	Erklärung	135

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallklassen	4
2.2	Ferroelektrische Hysterese	7
2.3	Domänenarten	9
2.4	Domänenwandcharakterisierung I	10
2.5	Domänenwandcharakterisierung II	12
2.6	SHG Phasenanpassung	21
2.7	Aufbau des Rasterkraftmikroskops	25
2.8	Piezoforce-Kraftmikroskopie	28
2.9	Strom-Spannungs-Kraftmikroskopie	30
2.10	Lithiumniobat: Kristallstruktur	34
2.11	Lithiumniobat: Hysterese	35
2.12	Lithiumniobat: Stöchiometrie	37
2.13	Lithiumniobat: Polaronen und photonische Anregungen	44
3.1	Polung mit Draht und Rückelektrode	47
3.2	Polung mit Flüssigzelle und UV-Unterstützung	48
3.3	Polung bei verschiedenen Laserintensitäten	50
3.4	Vergleich von beschichteten und Voll-Platin-Spitzen	53
3.5	CSHG: Messaufbau	55
3.6	CSHG: Auswertung	58
4.1	„Enhancement“: Makroskopische Messungen	60
4.2	„Enhancement“: Mikroskopische Messungen	62
4.3	„Enhancement“: CSHG in Polarkoordinaten	65
4.4	„Enhancement“: AFM-Langzeitstudie	67
4.5	Bändermodell Domänenwand I	69
4.6	Bändermodell Domänenwand II	71

4.7	Widerstandsnetzwerk	73
4.8	„Enhancement“-Prozedur mit Kupfer-Elektroden	75
4.9	7% Mg:LNO: „Enhancement“	77
4.10	7% Mg:LNO: cAFM und PFM	78
4.11	Drahtpolung: cAFM und PFM	81
4.12	7% Mg:LTO: Domäneninversion	83
4.13	Umschalten der DW-Leitfähigkeit mit Spannungsrampen	86
4.14	Umschalten der DW-Leitfähigkeit mit Spannungspulsen	89
4.15	Umschalten mit Spannungspulsen: Langzeitstabilität	91
4.16	Echtzeituntersuchung in 2D I	94
4.17	Echtzeituntersuchung in 2D I: Strom-Spannungs-Charakteristik	95
4.18	Echtzeituntersuchung in 2D I: DW-Geschwindigkeit	97
4.19	Echtzeituntersuchung in 2D II	99
4.20	Echtzeituntersuchung in 2D II: Strom-Spannungs-Charakteristik	101
4.21	Echtzeituntersuchung in 3D	102
4.22	Echtzeituntersuchung in 3D: Strom-Spannungs-Charakteristik	104

Kapitel 1

Einleitung

Ferroelektrika finden heutzutage in einer großen technologische Breite Anwendung. Dabei können sie beispielsweise als hoch präzise, mechanische Aktoren [104]; schneller, energieeffizienter, langlebiger Arbeitsspeicher (FeRAM) [128] oder auch integrierte Optik [96] dienen. Die beiden Letztgenannten nutzen dabei die Möglichkeit das Ferroelektrikum zwischen zwei oder mehr diskreten Zuständen zu manipulieren. Die Zustände sind durch ihre jeweilige Polarisierung charakterisiert. Bereiche gleicher Polarisierung heißen Domänen, die Segmente dazwischen Domänenwände. Diese sind in Ferroelektrika nur ca. 10 *nm* breit [41] und bieten vom restlichen Kristall abweichende Eigenschaften. Damit sind sie gerade im Rahmen der Nanotechnologie außerordentlich attraktiv, z.B. als Hilfsmittel in der ferroelektrischen Litographie [64].

Ein erst kürzlich entdecktes Phänomen ist die Domänenwandleitfähigkeit [131]. Da die meisten Ferroelektrika oxidischer Natur sind, stellen sie ausgesprochen effektive Isolatoren dar. Die Leitfähigkeit der Domänenwände kann jedoch von der des restlichen Kristalls abweichen und somit entstehen nanoskalige Transportwege durch den sonst isolierenden Kristall. Die Ursachen für den verbesserten Ladungstransport sind breit gestreut und von Material zu Material unterschiedlich [59, 93, 137]. Oftmals verhindern Injektionsbarrieren zwischen den Metallkontakten und der Domänenwand den Stromfluss. Dies ist auch im Lithiumniobat der Fall, weswegen eine zusätzliche externe Anregung in Form von Ultravioletten Licht notwendig ist, um die veränderten Transporteigenschaften der Domänenwand hervorzubringen [126, 124, 125].

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Weg aufgezeigt werden Domänenwände nach-

haltig so zu verändern, dass eine externe Anregung nicht mehr notwendig ist. Dazu werden die jeweiligen Proben mit Hilfe dünner aufgedampfter Elektroden einem starken elektrischen Feld unterhalb der Koerzitivfeldstärke ausgesetzt. Unter dem Einfluss des Feldes verbiegen sich die Domänenwände und erhöhen ihre Neigung im Verhältnis zur polaren Achse. Die dadurch induzierte Ansammlung intrinsischer Polarisationsladungen führt zu einer erhöhten Leitfähigkeit der Wand [40, 51].

Die Veränderungen der Domänenwand werden mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie [19] und Cherenkov-Second-Harmonic-Generation-Mikroskopie [133, 77] aufgezeichnet. Letztgenannte ist dabei in der Lage die gesamte Domänenwand dreidimensional abzubilden. Durch die hohe Bildrate sind sogar Echtzeitmessungen möglich [162, 13, 81]. Entsprechend werden Proben unter angelegtem Feld aufgezeichnet um einen tieferen Einblick in die Bewegung der Domänenwand zu generieren.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Ferroelektrizität

2.1.1 Piezoelektrizität und Pyroelektrizität

Der Piezoelektrische Effekt wurde im Jahre 1880 von den Brüdern Jacques und Pierre Curie entdeckt [33]. Durch Kompression von Kristallen wie Quarz oder Seignettesalz (auch Rochellesalz genannt) konnte eine Potentialdifferenz an deren Oberfläche erzeugt und gemessen werden. Im darauffolgenden Jahr wurde auch die Inversion dieses Effekts gezeigt [88, 34]. Durch Anlegen eines äußeren Feldes konnte mechanischer Stress innerhalb des Kristalls erzeugt werden, der zu einer Elongation bzw. Kontraktion desselben führte. 1910 wurde von Woldemar Voigt eine Theorie entwickelt die den Piezoelektrischen Effekt auf atomarer Ebene erklärt und damit eine Möglichkeit bietet Piezoelektrika anhand ihrer kristallographischen Struktur zu erkennen [156].

Voraussetzung für einen piezoelektrischen Kristall ist die Existenz einer polaren Achse, entlang welcher die Ladungsverteilung der Einheitszelle asymmetrisch ist. Ohne äußere Einwirkung ist die Einheitszelle elektrisch neutral. Wird sie jedoch entlang der polaren Achse mechanisch verformt, so verschieben sich der positive und negative Ladungsschwerpunkt zueinander. Es entsteht ein Dipolmoment innerhalb des Kristalls.

Für dreidimensionale (3D) Festkörper gibt es 32 Punktgruppen oder Kristallklassen [21]. 21 dieser 32 besitzen kein Inversionszentrum. Die Punktgruppe 432 ist zwar nicht zentrosymmetrisch, besitzt jedoch aufgrund ihrer hohen

anderweitigen Symmetrie keine polare Achse. Die verbleibenden 20 Kristallklassen sind allesamt piezoelektrisch (siehe Abb. 2.1).

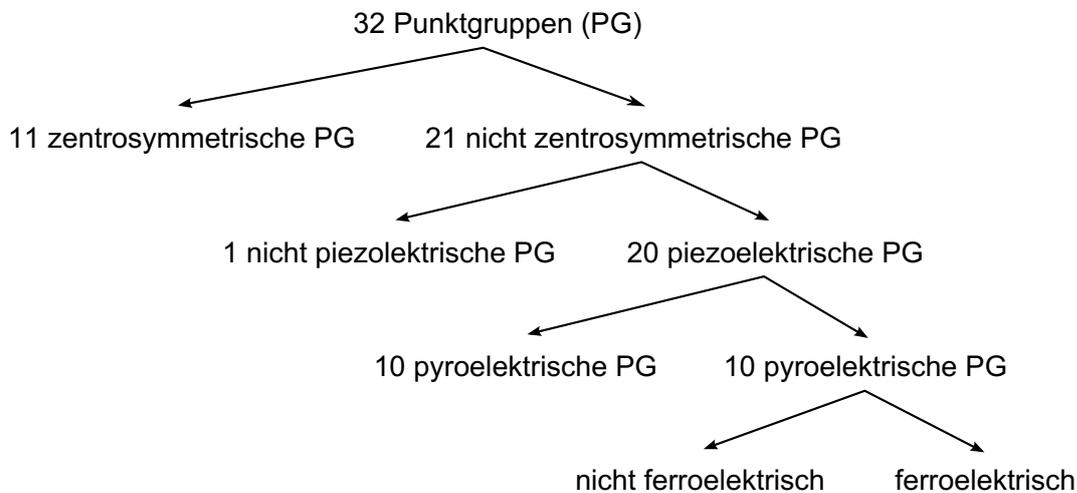


Abbildung 2.1: Unterteilung der Kristallklassen in nicht-piezoelektrisch, piezoelektrisch, pyroelektrisch und ferroelektrisch. Ferroelektrizität ist eine Eigenschaft die sich nicht ausschließlich aus kristallografischen Eigenschaften herleiten lässt.

Pyroelektrizität ist ein Spezialfall der Piezoelektrizität. In der Kristallstruktur ist bereits ohne äußere Einwirkung ein Dipolmoment vorhanden. In der Regel akkumulieren Pyroelektrika zur Abschirmung der remanenten Polarisation externer Ladungsträger auf der Oberfläche um das elektrische Feld zu neutralisieren. Beobachtbar wird der Effekt der Pyroelektrizität unter Einfluss von Temperaturänderung, daher auch die griechische Bezeichnung „pyro“, was so viel wie „brennen“ bedeutet. Auf Ebene der Einheitszelle bewirkt eine veränderte Temperatur eine Veränderung der atomaren Abstände und somit vergrößert bzw. verkleinert sich die Polarisation. Die neu definierten Konditionen zur Abschirmung führen zu einem Ladungstransport, dem pyroelektrischen Strom. 10 der 20 piezoelektrischen Punktgruppen sind pyroelektrisch. Bei einigen Pyroelektrika kann die Polarisation durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen zwei oder mehr stabilen Zuständen umorientiert werden. Solche Materialien werden in Anlehnung an das magnetische Pendant, die Ferromagnetika, ferroelektrisch genannt. Ferroelektrizität ist dabei keine Eigenschaft, die sich ausschließlich aus der Kristallographie des jeweiligen Materials ergibt, sondern

hängt z.B. auch davon ab ob Kristalle mit ausreichender Durchschlagsfestigkeit gezüchtet werden können [127].

2.1.2 Generelle Eigenschaften

Die Ferroelektrizität wurde von Joseph Valasek im Jahre 1920 entdeckt [153, 154, 155]. Seine ersten Experimente führte er am Seignettesalz durch, weswegen das von ihm entdeckte Phänomen anfänglich auch Seignette-Elektrizität genannt wurde. Ferroelektrika werden heutzutage in einer großen technologischen Breite zur Anwendung gebracht als: hoch präzise mechanische Aktoren unter Verwendung des inversen Piezoelektrischen Effekts [104]; schneller, energieeffizienter, langlebiger Arbeitsspeicher (FeRAM) [128] oder integrierte Optik wie Wellenleiter [96], um nur drei zu nennen.

So wie die beiden Letztgenannten nutzen viele Anwendungen die Möglichkeit, das Ferroelektrikum gezielt und lokal zwischen 2 oder mehr diskreten Zuständen zu manipulieren. So können benachbarte Bereiche innerhalb der Kristalle stark unterschiedliche Eigenschaften besitzen, je nachdem in welche Richtung die Polarisierung zeigt. Zusammenhängende Areale gleicher Polarisationsrichtung werden Domänen genannt. Das schmale Gebiet zwischen zwei Domänen ist die Domänenwand (DW).

Das Verhältnis zwischen Domänen und Domänenwänden in einem Kristall ergibt sich aus der geforderten Minimierung der freien Energie. Entsprechend wirken zwei Prozesse gegeneinander: Auf der einen Seite das Depolarisationsfeld, welches durch die unterschiedlich geladenen Flächen an gegenüberliegenden Kristallseiten zustande kommt. Für große Domänen oder gar eindomänige Kristalle kann dieses Feld sehr stark werden und bedeutet große energetische Kosten. Ein Ausgleich dieser Divergenz des elektrischen Feldes an den Kristallrändern kann, wie bei den Pyroelektrika, die Akkumulation externer Adsorbate bewirken. Dementsprechend können eindomänige Kristalle durchaus existieren (und wurden im Laufe dieser Arbeit auch verwendet). Auf der anderen Seite kann eine Verringerung des Depolarisationsfeldes allerdings auch durch den konkurrierenden Prozess erlangt werden: die Bildung von Domänenwänden.

Wird die Möglichkeit externer Abschirmung außer Acht gelassen, sollte die Gesamtpolarisation eines ferroelektrischen Kristalls verschwinden. Die Summe der Volumina der einzelnen Domärentypen sind alle gleich groß. Die bevorzug-

te Größe der Domänen und die Anzahl der Wände ergibt sich aus dem Kittel-Gesetz (idealisiert für Streifendomänen). Ursprünglich von Kittel formuliert um ferromagnetische Materialien zu beschreiben [84], wurde es später auf die Beschreibung für Ferroelektrika erweitert [95]. Ausgehend von Seignettesalz und Kaliumhydrogenphosphat (KH_2PO_4) ergibt sich für alle Ferroelektrika eine Proportionalität zwischen Kristalldicke und der quadrierten Streifenbreite der Domänen.

Wird ein ferroelektrischer Kristall mit einer verschwindenden Gesamtpolarisation einem veränderlichen, elektrischen Feld ausgesetzt, durchläuft er eine Hystereseschleife, wie sie schematisch in Abb. 2.2 dargestellt ist. Die nachfolgenden Betrachtungen sowie das Schaubild zur Hysterese beziehen sich der Einfachheit halber auf Ferroelektrika mit einer polaren Achse, das heißt zwei unterschiedlichen Polarisationszuständen. Beispiele für solche Materialien wären Lithiumtantalat (LiTaO_3 , LTO) oder Lithiumniobat (LiNbO_3 , LNO), wobei letzteres für alle Untersuchungen dieser Arbeit verwendet wurde. Die vektoriellen Größen Polarisation \vec{P} und elektrisches Feld \vec{E} können durch Projektion auf die polare Achse als die Skalare E und P beschrieben werden.

Ohne angelegtes Feld weist der betrachtete Kristall keine Nettopolarisation auf. Durch Erhöhen des elektrischen Feldes (rote Linie) beginnen langsam einzelne Einheitszellen das Vorzeichen der Polarisation zu wechseln. Domänen deren Polarisation parallel zum elektrischen Feld liegt, beginnen zu wachsen während Domänen antiparalleler Ausrichtung schrumpfen. Erreicht das äußere Feld eine gewisse Größe, sind die Dipole entlang der Feldlinien ausgerichtet, der Kristall ist eindomänig. In diesem Zustand verhält sich der Zuwachs der Polarisation zum äußeren Feld wie bei einem Dielektrikum ($\frac{\Delta P}{\Delta E} = \chi \cdot \epsilon_0$). Wird diese lineare Evolution zur Polarisation zu $E = 0$ zurückverfolgt (gestrichelte grüne Linie), ergibt sich die Spontanpolarisation P_S . Häufig kehrt der Kristall beim Abschalten des elektrischen Feldes jedoch in einen mehrdomänigen Zustand, mit einer Vorzugsrichtung, zurück und die remanente Polarisation P_R ist entsprechend kleiner als P_S . Durch Anlegen eines negativen elektrischen Feldes kann die Polarisation erneut vollständig kompensiert werden. Die hierfür notwendige Feldstärke wird als Koerzitivfeldstärke E_C bezeichnet und beschreibt die Mindestgröße des Feldes für einen Umschaltprozess. Weitere Verringerungen der elektrischen Feldstärke führen wieder zu einem eindomänigen Kristall (mit

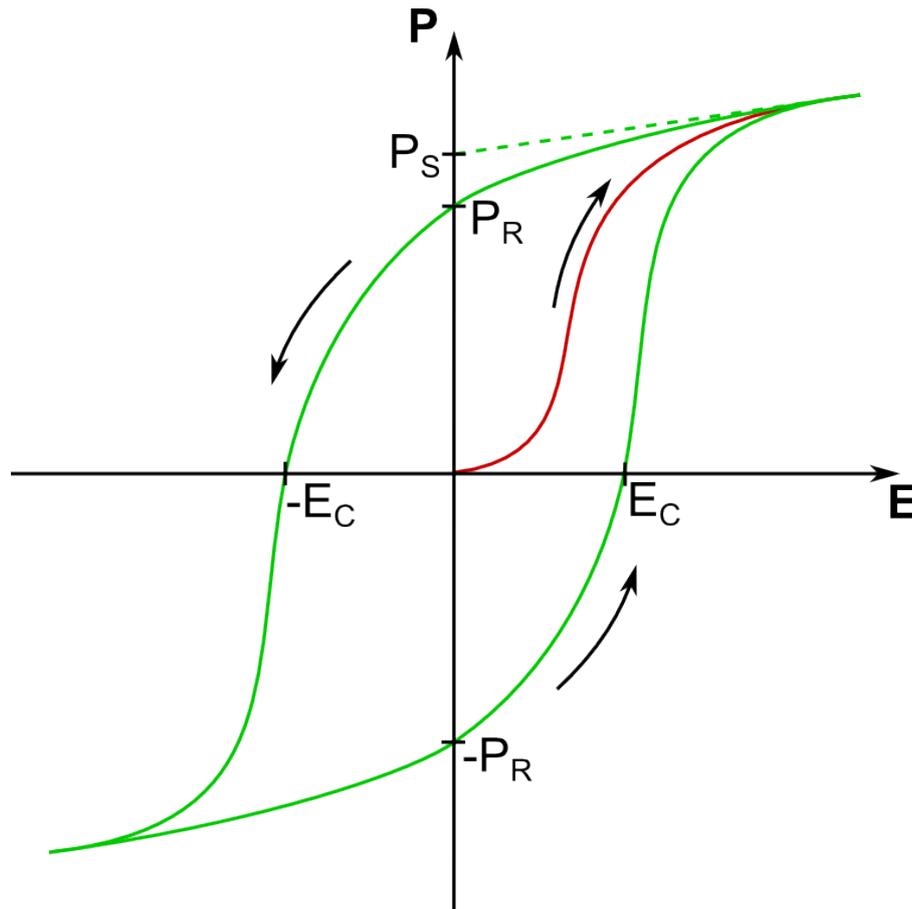


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Hysterese eines Ferroelektrikums mit einer polaren Achse. P und E sind Projektionen der vektoriellen Größen \vec{P} bzw. \vec{E} auf ebendiese. Ohne angelegtes äußeres Feld gibt es zwei stabile Zustände mit den remanenten Polarisationen P_R und $-P_R$.

umgekehrtem Vorzeichen der Polarisation). Erneutes Abschalten des E-Feldes führt zur remanenten Polarisation $-P_R$, der Kristall wurde umgeschaltet.

Die Erwärmung eines Ferroelektrikums kann einen Phasenübergang zur Folge haben, der den Kristall in einen Zustand höherer Symmetrie überführt und mit einem Verlust der ferroelektrischen Eigenschaften einhergeht. Wiederum analog zu den magnetischen Materialien wird dieser Zustand als paraelektrisch bezeichnet. Die Sprungtemperatur wird, ebenfalls in Analogie, Curie-Temperatur genannt. Oberhalb dieser Temperatur wird die elektrische Suszeptibilität χ über das Curie-Weiss Gesetz beschrieben:

$$\chi = \frac{A}{T - T_C}.$$

Hierbei ist A eine materialspezifische Konstante.

Der Übergang zum paraelektrischen Zustand kann mehrere ferroelektrische Phasen durchlaufen (speziell bei Materialien mit mehreren polaren Achsen, wie z.B. Bariumtitanat, kurz BaTiO_3 / BTO). Zusätzlich gibt es zwei Arten von Übergängen bei der Curie-Temperatur:

Für Ordnungs-Unordnungs-Ferroelektrika (wie z.B. Kaliumhydrogenphosphat / KH_2PO_4) verschwindet die Polarisation durch einen unstetigen Sprung beim Erreichen von T_C [150] (Phasenübergang erster Ordnung). Erklären lässt sich dieses Phänomen auf atomarer Ebene. In ferroelektrischen Materialien befindet sich mindestens eine Ionensorte in einem Doppelmuldenpotential. In diesem Fall des Phasenübergangs bleibt das Potential bei Temperaturschwankung unverändert, jedoch erhält das Ion ab der Sprungtemperatur genügend Energie um ständig zwischen beiden Mulden hin und her zu wechseln, womit das zeitliche Mittel der Polarisation verschwindet.

Ein Übergang zweiter Ordnung findet in den Verschiebungsferrroelektika (z.B. LNO) statt. Das Doppelmuldenpotential in solchen Materialien unterliegt einer Temperaturabhängigkeit. Durch Erhöhung der Temperatur nähern sich die beiden stabilen Positionen für die Ionen kontinuierlich an, bis sie schließlich bei der Sprungtemperatur zusammenfallen und die Polarisation ebenfalls verschwindet [4].

2.1.3 Domänen und Domänenwände

Ferroelektrische Domänen werden nach ihrer Polarisationsrichtung unterteilt. Als Bezugssystem dient üblicherweise die zu untersuchende Oberfläche (siehe auch Abb. 2.3). Steht die Polarisation orthogonal zu dieser, wird die Domäne als c - bzw. bei paralleler Ausrichtung als a -Domäne bezeichnet. Bei den c -Domänen wird zusätzlich noch zwischen c^+ und c^- unterschieden, wobei für erstere der Polarisationsvektor aus dem Kristall heraus zeigt und für letzteren in ihn hinein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich LNO-Proben im z -cut verwendet, das heißt die zugängliche Seite des Kristalls steht senkrecht zur Polarisation. Es handelt sich dementsprechend bei allen untersuchten Domänen um c -Domänen. Besonders im Hinblick auf Domänenwandleitfähigkeit wird zusätzlich unterschieden, ob Domänen den Kristall vollständig penetrieren („through domains“) oder nicht von einer Oberfläche zur gegenüberliegenden

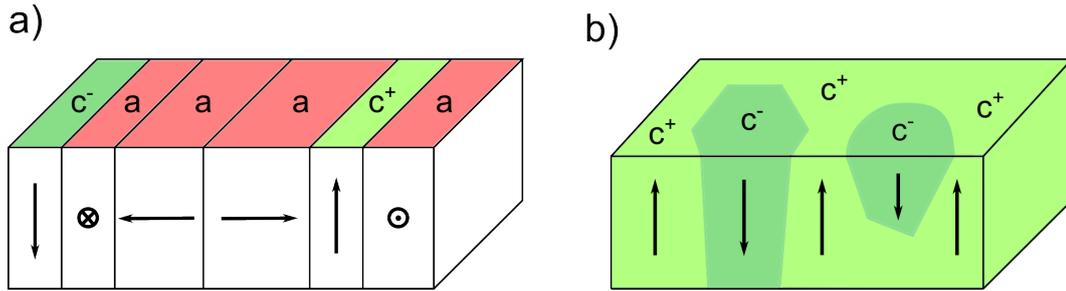


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung verschiedener Domänenarten.

a) Unterscheidung durch Polarisation: Steht diese senkrecht zur betrachteten Oberfläche (eingefärbt), wird von c^+ - (hellgrün) bzw. c^- Domänen (dunkelgrün) gesprochen. Bei paralleler Orientierung werden die Domänen a-Domänen (rot) genannt. b) Speziell in Bezug auf Domänenwandleitfähigkeit wird oftmals noch in Domänen unterschieden, die den Kristall vollständig durchdringen und solchen, die nicht bis zur anderen Oberfläche reichen.

Seite reichen („spike domains“). Beide Fälle sind in Abb. 2.3b dargestellt.

Eine Domänenwand ist der Bereich zwischen zwei benachbarten Domänen. Über die Breite der DW (typischerweise wenige Nanometer [41, 46, 35, 29]) findet eine sequentielle Veränderung des Dipolmoments der Einheitszellen statt und somit wird ein fließender Übergang zwischen den unterschiedlichen Spontanzpolarisationen hergestellt. Dabei sind drei Szenarien möglich (exemplarisch beschrieben für ein uniaxiales Ferroelektrikum, siehe auch Abb. 2.4):

Bei einer Ising-Wand verkleinert sich der Betrag des Dipolmoments stetig bis hin zu null und wächst anschließend mit umgekehrtem Vorzeichen auf die ursprüngliche Größe an. Für Néel- und Bloch-Wände rotiert das betragsmäßig konstante Dipolmoment orthogonal bzw. parallel zur Wandebene.

Welcher Art die ferroelektrischen Domänenwände angehören, ist noch immer Teil des wissenschaftlichen Diskurses. Ursprünglich wurde vom einfachsten Fall, den Ising-Wänden, ausgegangen [105]. In neueren Kalkulationen wurden jedoch auch Mischungen aus den Typen Ising und Néel bzw. Bloch [85, 86] prognostiziert. Mittlerweile konnten mit Hilfe der nichtlinearen Optik auch experimentelle Resultate gewonnen werden, welche Domänenwände des Bloch- oder Néel-Typs zeigen [31].

Neben der Art der Polarisationsänderung wird die Domänenwand auch durch

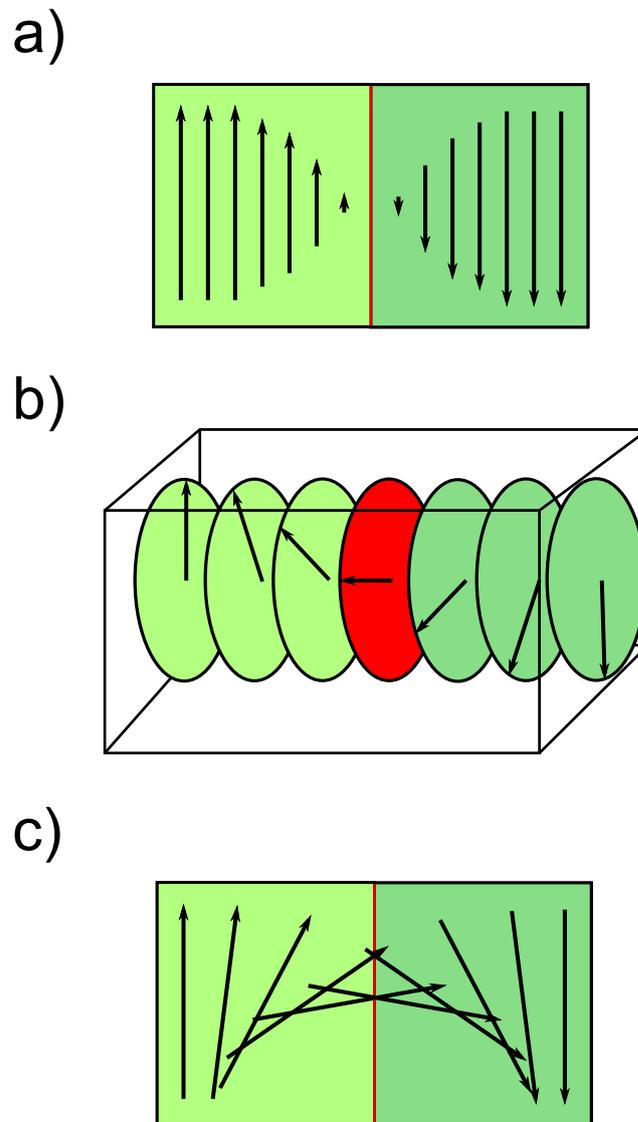


Abbildung 2.4: Änderung der Spontanpolarisation an einer Domänenwand in einem uniaxialen Ferroelektrikum (polare Achse parallel zu \vec{z}): a) An der Ising-DW verringert sich die Polarisation hin zur Wand und wächst anschließend mit umgekehrtem Vorzeichen wieder auf den gleichen Betrag an. b) Bei der idealen Bloch-Wand rotiert die betragsmäßig konstante Polarisation parallel zur Domänenwandebene. c) Für eine Wand des Néel-Typs rotiert die Polarisation in einer Ebene senkrecht zur Domänenwandebene. Der Betrag der Spontanpolarisation ist dabei ebenfalls konstant.

die Spontanpolarisation der umschließenden Domänen charakterisiert. Im Fall eines uniaxialen Ferroelektrikums existieren nur c -Domänen, die eine antiparallele Polarisation zueinander aufweisen. Die Domänenwände werden entsprechend als 180° DWs bezeichnet (siehe Abb. 2.5a). Für Ferroelektrika mit mehreren polaren Achsen ergibt sich die Möglichkeit einer 90° DW, welche von einer a - und einer c -Domäne umschlossen wird (siehe Abb. 2.5b). Die DW-Konfigurationen in realen Kristallen können deutlich komplizierter als in den genannten Spezialfällen aussehen. So gibt es beispielsweise im Bismutferrit (BiFeO_3 , BFO) 71° bzw. 109° Domänenwände [89].

Aus dieser grundsätzlichen Einteilung folgt als weiteres Unterscheidungskriterium die Ladung von Domänenwänden. Am Rand von Domänen tritt eine Divergenz der Spontanpolarisation \vec{P}_S auf, welche mit einer Oberflächenladungsdichte σ beschrieben werden kann. Im Falle einer Kristallgrenze ergibt sich diese, mit dem Normalenvektor \vec{n} der Grenzfläche, zu:

$$\sigma_{\text{Kristallgrenze}} = \vec{n} \cdot \vec{P}_S.$$

Dementsprechend sind alle Kristallgrenzflächen, die nicht parallel zur Polarisation der zugehörigen Domäne ausgerichtet sind, geladen (siehe Abb. 2.5c-f). Wie bereits für den Fall der Pyroelektrika diskutiert, wird die Oberflächenladungsdichte durch externe Ladungsträger abgeschirmt.

Beim Übertreten einer 180° DW ist die Änderung der Polarisation doppelt so groß wie an einer Kristallgrenzfläche. Mit dem Neigungswinkel α der Domänenwand bezüglich der Polarisation ergibt sich für die Oberflächenladungsdichte (2.5c):

$$\sigma_{DW} = 2 \cdot P_S \cdot \sin(\alpha).$$

Der Winkel α ist so definiert, dass positive Werte einander zugewandte Polarisationsvektoren entlang der Wand bedeuten und somit eine positive Oberflächenladungsdichte entsteht. Eine solche Domänenwand wird als „head-to-head“-Wand (kurz: h2h) bezeichnet. Im umgekehrten Fall ($\alpha < 0$) zeigen die Polarisationsvektoren voneinander weg und die Wandfläche ist negativ geladen. Entsprechend wird diese Wandart „tail-to-tail“ (t2t) Wand genannt.

Aus den vorangegangenen Betrachtungen ergeben sich 2 Spezialfälle für die DW-Konfiguration: Beträgt der eingeschlossene Winkel $\alpha = 0^\circ$ ist die Wand

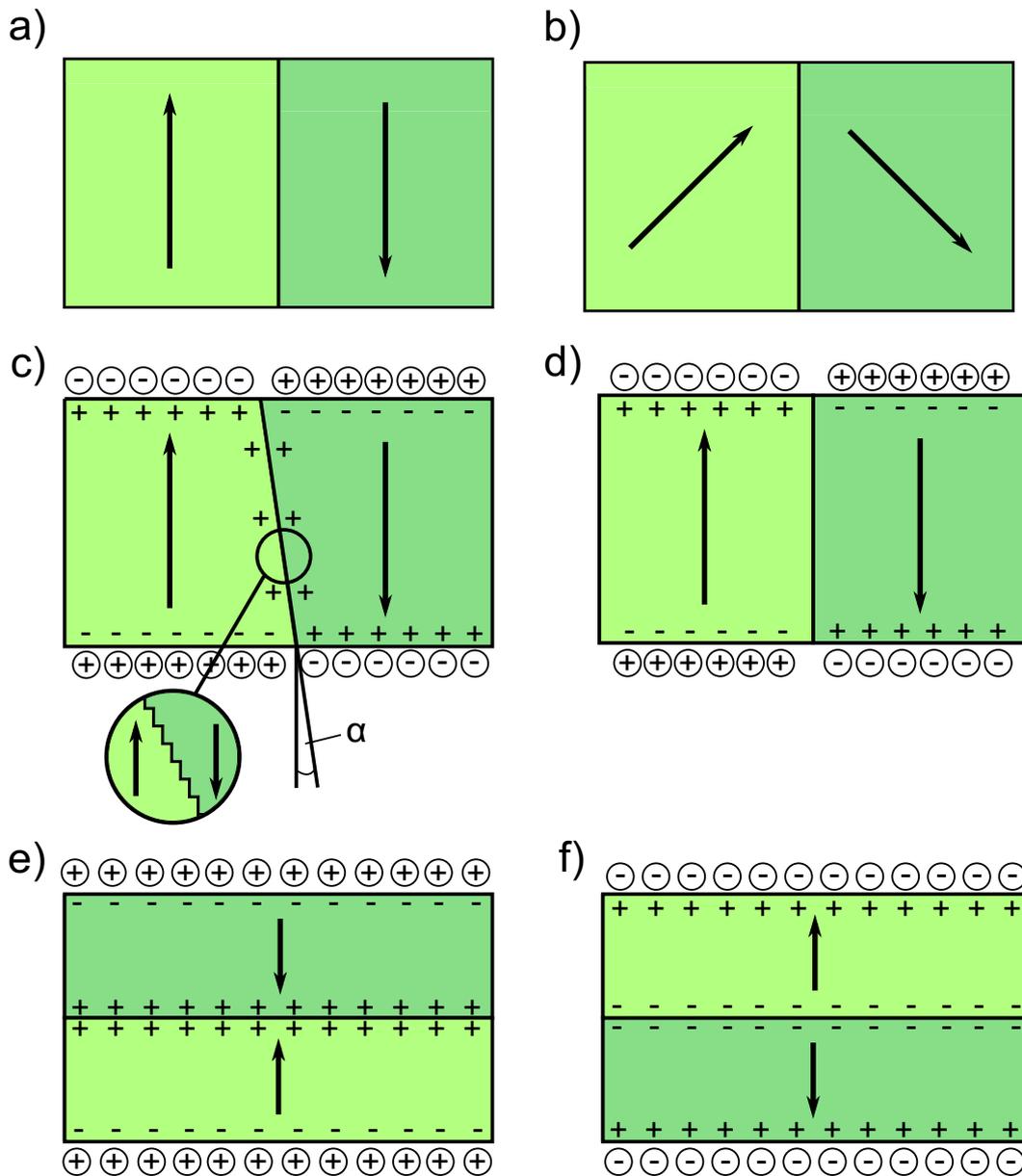


Abbildung 2.5: Bezeichnung von Domänenwänden nach der Spontanpolarisation der einschließenden Domänen: a) 180° DW und b) 90° DW.

Die Divergenz der Spontanpolarisation an Domänengrenzflächen führt zu einer Oberflächenladungsdichte. An Kristallgrenzflächen wird diese durch Adsorbate kompensiert. Innerhalb des Kristalls entstehen dadurch c) geladene und d) ungeladene Domänenwände. Unter bestimmten Bedingungen können sogar e, f) maximal geladene Wände entstehen.

ungeladen (siehe Abb. 2.5d) und für $\alpha = \pm 90^\circ$ wird von maximal geladenen Wänden gesprochen (siehe Abb. 2.5e,f). Hinsichtlich der Energieminimierung müsste die ungeladene DW die bevorzugte Konfiguration sein. Allerdings zeigen empirische Ergebnisse auch die Existenz zeitstabiler, geneigter Domänenwände in 5 mol% magnesiumdotiertem Lithiumniobat (Mg:LNO) [126, 77]. Gemittelt über die gesamte Kristallbreite ergeben sich in den z-cut-Kristallen Werte von $\alpha \approx 0, 25^\circ$ in h2h-Konfiguration.

Was mikroskopisch als Neigungswinkel der Wand erscheint, ist auf atomarer Ebene eine stufenförmige Anordnung der Einheitszellen (Abb. 2.5c). Diese besteht in uniaxialen Ferroelektrika aus parallel und orthogonal zur Polarisierung ausgerichteten Segmenten. Das Verhältnis der Längen der jeweiligen Segmente ergibt den makroskopisch beobachteten Winkel. Mithilfe von Dunkelfeldmikroskopie (high-angle annular dark-field, HAADF) an einem Rastertransmissionselektronenmikroskop konnte die Domänenwand auf Größe der Einheitszellen observiert werden [52]. Dabei zeigten sich starke Abweichungen der lokalen Wandneigung von der makroskopischen Inklination, z.B. in Form von Mäandern und Knicken.

2.1.4 Domänenwandleitfähigkeit

Im Gegensatz zu den Kristallgrenzen kann die Oberflächenladung der Domänenwand nicht durch externe Adsorbate kompensiert werden. Das führt zu veränderten Bedingungen entlang der DW, speziell in Bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften. 1973 fand eine erste theoretische Analyse der Ladungsverteilung der ferroelektrischen Wand statt [160]. Am Beispiel des Bariumtitanats wurde eine Ladungsträgerdichte von $\approx 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ errechnet und metallische Leitfähigkeit vorhergesagt. Dies steht in starkem Kontrast zum restlichen Kristall, welcher sich wie ein äußerst effektiver Isolator mit großer Bandlücke verhält. Experimentell wurde das Phänomen der Domänenwandleitfähigkeit erstmals an ferroelastischen Domänenwänden von Wolframoxid (WO_3) [9, 8] gezeigt. Ungefähr eine Dekade später erfolgte der Nachweis an ferroelektrischen DWs in BFO-Dünnschichten [131]. Mithilfe des Rasterkraftmikroskops (AFM) konnte sowohl an 109° als auch 180° DWs eine erhöhte Leitfähigkeit ohmscher Charakteristik festgestellt werden. 71° Wände zeigten dabei keine Abweichung von der Leitfähigkeit des restlichen Kristalls. Als Ursache für das unterschiedliche

Verhalten benannten die Autoren eine Potentialstufe, welche je nach Konfiguration der Domänenwand unterschiedlich groß ausfällt. Zwei Jahre später erfolgte der Nachweis, dass auch 71° Domänenwände leitfähiger als der restliche Kristall sind. Bei Raumtemperatur ist die Differenz dabei sehr gering und wird erst für erhöhte Temperaturen prominenter. Der Ladungstransport ist sowohl für Domäne als auch Domänenwand diodisch und von thermisch aktivierten Elektronen aus Sauerstoffvakanzan unterstützt. Der Unterschied im gemessenen Strom folgt aus einer Verringerung der Schottky-Barriere an der Domänenwand. Es folgten Studien über den Einfluss von Dotierung [130, 132], Defekten [143] und $h2h$ - bzw. $t2t$ -Konfiguration [14, 32] auf die Domänenwandleitfähigkeit. Bismutferrit ist nicht nur das erste, sondern auch das am umfangreichsten erforschte Ferroelektrikum in Bezug auf Domänenwandleitfähigkeit. Die initialen Erfolge führten zu Forschungen an einer großen Menge von Materialien.

Anno 2011 wurden erstmals leitfähige Domänenwände im tetragonalen Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) vermessen [59]. Die lokal erhöhte Dichte an Fallenzuständen (wie z.B. Sauerstoffvakanzan) entlang der Wand führt zur erhöhten Leitfähigkeit. Beim Erhitzen des Kristalls unter Ultrahochvakuum (UHV) verschwinden die zusätzlichen Defekte entlang der Wand und die Leitfähigkeit geht zurück auf das Niveau der Domänen [72]. Ein anschließendes Zurückführen der Probe auf Atmosphärendruck und Raumtemperatur versetzt die Domänenwände erneut in den leitfähigen Zustand. Dieser ist persistent für Tieftemperaturmessungen und damit wird ein metallischer, nicht thermisch aktivierter Ladungstransport für Domänenwände in PZT indiziert [142].

Erste Resultate auf Einkristallen konnten für Erbiummanganat (ErMnO_3 , EMO) erzielt werden [93]. Materialien wie EMO sind zwar keine Ferroelektrika im eigentlichen Sinne („improper ferroelectric“), da die Polarisation nicht der erste, sondern der zweite Ordnungsparameter ist, allerdings zeigen sie typische ferroelektrische Charakteristika. Im direkten Vergleich zwischen Domänen und Domänenwänden im Erbiummanganat weisen $t2t$ -Wände die doppelte und $h2h$ -Wände die halbe Leitfähigkeit auf. DWs der $t2t$ -Konfiguration akkumulieren mobile Löcher und mit Hilfe von Dotierung (z.B. Ca) kann die Leitfähigkeit weiter erhöht werden [117]. Im Gegensatz dazu sammeln sich an der $h2h$ -Wand Elektronen und erzeugen eine Raumladungszone, welche Ladungstrans-

port behindert [98]. Höhere Spannungen ermöglichen es, die Raumladungszone aufzubrechen und es wird somit eine Leitfähigkeit oberhalb des Domänen-niveaus ermöglicht. Aktuell wurde der Kreis der atypischen Ferroelektrika mit leitfähigen Domänenwänden um Holmiummanganat (HoMnO_3 , HMO) [170], Terbiummanganat (TbMnO_3 , TBO) [79] und Ytterbiummanganat (YbMnO_3) [26] erweitert. In der Arbeit über Letztgenanntes wird dabei eine neuartige Technik vorgestellt, die mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie den Hall-Effekt vermisst und somit potentiell die Berechnung der Ladungsträgerdichte an der Domänenwand ermöglicht. Einen außergewöhnlichen Vertreter der atypischen Ferroelektrika stellt das Yttriummanganat (YMnO_3 , YMO) dar. Hier sind die DWs isolierender als der restliche Kristall [113].

Lithiumniobat war der erste ferroelektrische Einkristall („proper ferroelectric“) auf dem Domänenwandleitfähigkeit nachgewiesen werden konnte [126]. Ursprünglich war eine Anregung mit ultraviolettem Licht nötig, um die Bandlücke an den Injektionsbarrieren der Oberfläche des Kristalls zu überwinden und mit Ladungsträgern zu befüllen. Analysen unter Wechselspannung zeigen die Reduktion der Impedanz an der Domänenwand um eine Größenordnung beim Einschalten der Beleuchtung [125]. Alternativ ist es auch möglich Domänenwände durch erhöhte Temperaturen in einen leitfähigeren Zustand zu versetzen [173]. Als Quelle der erhöhten Leitfähigkeit wird in der Regel die Neigung der Wand im Verhältnis zur polaren Achse benannt [40]. Der Neigungswinkel kann durch Dotierung des Kristalls manipuliert werden. Dies wurde initial mit dem AFM vermessen und später durch eine deutlich präzisere Messung mittels Second Harmonic Generation (SHG) -Mikroskopie bestätigt [77].

In Folge wurden Resultate mit Domänenwänden in LNO erzielt, die ohne zusätzliche Anregung einen erhöhten Ladungstransport aufweisen [148, 50, 167]. Dieser konnte durch das Aufbringen makroskopischer Elektroden gemessen werden, ein mikroskopischer Nachweis blieb jedoch aus. Untersuchungen bei tiefen Temperaturen an den Proben zeigten, dass es sich bei Ladungsträgern der Wand um freie Elektronpolaronen handelt. Ein direkter Beweis für die Lokalisation des Stroms an der Domänenwand mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops konnte anschließend sowohl für Einkristalle [51] als auch Dünnschichten [159] erbracht werden. Die Herstellung letzterer erfolgt dabei durch Ionenimplantation an Einkristallen („Ion-slicing“) [111].

Abgesehen von den bereits erwähnten, umfangreich erforschten Ferroelektrika gibt es einige vielversprechende Materialien für zukünftige Forschungen: Bariumtitanat (BaTiO_3 , BTO) war der erste Einkristall auf dem ohne externe Anregung makroskopisch leitfähige Domänenwände vermessen wurden [137]. Ma et al. fanden in $\text{Pr}(\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (PSCMO) unter Einsatz von Mikrowellen-Impedanz-Mikroskopie (MIM) leitfähige Domänenwände [90]. Im gleichen Jahr zeigte eine umfangreiche Studie die Herstellung und Untersuchung von $(\text{Ca,Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [103]. Sowohl Stöchiometrie und Wandneigung als auch t2t- bzw. h2h-Konfiguration nehmen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit der Wand. Ein sehr exotischer Kristall ist das Seltenerdferrit $\text{Lu}_{0,6}\text{Sc}_{0,4}\text{FeO}_3$ [171]. Wiederum wurde MIM verwendet um die Domänenwände zu untersuchen. In Kombination mit leitfähiger Rasterkraftmikroskopie (cAFM) konnte eine leicht erhöhte DC- und eine stark vergrößerte, spannungsunabhängige AC-Leitfähigkeit gegenüber der Domäne festgestellt werden.

2.2 Visualisierung von Domänenwänden

2.2.1 Lichtmikroskopie

Die älteste nicht-destruktive Technik zur Beobachtung von ferroelektrischen Domänen und Domänenwänden ist die optische Polarisationsmikroskopie. Bereits 1948 konnte mittels dieser Methodik die Domänenstruktur des BTO von Matthias et al. untersucht werden [92]. Durch die einfache, schnelle und variable Handhabung erlangt dieses Verfahren besonderen Wert.

Eine Probe wird zwischen zwei gekreuzten Polfiltern positioniert und im Lichtmikroskop betrachtet. Am ersten Polfilter (Polarisator) wird das Licht linear polarisiert. Liegen optische Anisotropien vor so verändert sich die Polarisation innerhalb der Probe und ein Teil des Lichtes kann den zweiten Polarisationsfilter (Analysator) passieren. Die optisch anisotropen Bereiche erscheinen hell, der Rest der Probe dunkel.

Ferroelektrische Materialien sind in der Regel doppelbrechend, wobei die Spontanzpolarisation mit der optischen Achse zusammenfällt. So lange die Richtung des einfallenden Lichtes nicht parallel zur optischen Achse liegt wird die lineare

in eine elliptische Polarisation überführt. Dementsprechend ergibt sich eine Unterscheidungsmöglichkeit für a- und c-Domänen als auch a-Domänen verschiedener Orientierung [139]. Eine Unterscheidung zwischen c^+ - und c^- -Domänen ist nicht möglich, da für beide ausschließlich der ordentliche Brechungsindex zur Anwendung kommt. Die lineare Polarisation bleibt beim Durchqueren der Probe erhalten, wodurch das Licht den Analysator nicht passieren kann und beide Bereiche im Mikroskop dunkel erscheinen [94].

Lithiumniobat oder auch Lithiumtantalat sind uniaxiale Ferroelektrika. Üblicherweise (so wie auch in dieser Arbeit) werden z-cut Kristalle untersucht, das bedeutet die zugänglichen Flächen des Kristalls stehen orthogonal zur Polarisation. Dennoch gibt es eine Möglichkeit die verschiedenen c-Domänen mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie voneinander abzugrenzen. Neben der inhärenten Doppelbrechung des Kristalls gibt es eine Spannungsdoppelbrechung. Mechanische Verspannungen treten besonders im Bereich der Domänenwände auf, da hier zwei verschiedene Kristallgitter aufeinander treffen. Kurz nach Umpolungsprozessen ist der Kontrast sehr prominent, wird aber mit der Zeit schwächer und verschwindet schließlich komplett. Durch eine stöchiometrische Zusammensetzung oder eine Erwärmung des Kristalls kann der Kontrast verringert werden.

Unter Ausnutzung des elektrooptischen Effekts ergibt sich eine zweite Möglichkeit zur Unterscheidung von c^+ - und c^- - Domänen: die Phasenkontrastmikroskopie [134]. Hierbei wird ein externes elektrisches Feld an den Kristall angelegt. Die antiparallele Polarisation innerhalb des Ferroelektrikums führt zu einer Änderung des ordentlichen Brechungsindex n_O zu $n_O - \Delta n$ bzw. $n_O + \Delta n$ je nach Ausrichtung der jeweiligen Domäne. Das hat eine Phasenverschiebung des Lichtes beim Durchlaufen unterschiedlich orientierter c-Domänen zur Folge, welche detektiert werden kann.

Ein ähnliches Ergebnis wie mit der Phasenkontrastmikroskopie kann durch Defokussierung an einem normalen Lichtmikroskop erzielt werden [7]. Dabei geht, bei leichtem Unter- bzw. Überfokus, Phaseninformation in Amplitudeninformation über. Die Domänenwände erscheinen als $\approx 5 \mu m$ dünne Linien [139, 56]. Grundvoraussetzung ist ein ausreichend großes internes Feld des untersuchten Materials, das heißt eine Asymmetrie in der ferroelektrischen Hysterese liegt vor. Dies ist z.B. der Fall für Lithiumniobat und -tantalat.

Alle besprochenen Verfahren geben lediglich Aufschluss über die Lage der Domänenwände und lassen keine direkte Identifikation der Domänen zu. Ist die originäre Ausrichtung des Kristalls bekannt, kann durch Abzählen der Domänenwände trotzdem eine Zuordnung der jeweiligen Polarisierung erfolgen.

2.2.2 Second Harmonic Generation Mikroskopie

Second Harmonic Generation Mikroskopie ist eine bildgebende Methode die üblicherweise in der Biologie eingesetzt wird. Es können zum Beispiel nichtinvasive, dreidimensionale Untersuchungen von Gewebe [178], Membranen [97] oder Proteinen wie Kollagen [23] durchgeführt werden. Seltener wird sie für kristalline Strukturen verwendet, bietet hier jedoch großes Potential bei der Analyse magnetischer und elektrischer Eigenschaften [44].

Domänenwände in Ferroelektrika können ebenfalls mit Hilfe dieser Methodik untersucht werden. Erstmals geschah dies im Jahr 1998 an Lithiumniobatkristallen [45]. Trotz der vielversprechenden Resultate gewann die Technik erst nach der Entdeckung der leitfähigen Domänenwände wieder Einfluss für die Untersuchung von ferroelektrischen Materialien [133]. Neben der simplen dreidimensionalen Abbildung können mittlerweile h2h- bzw. t2t-Konfigurationen sowie konkrete lokale Neigungswinkel für die Wand ermittelt werden [77, 51]. Die hohe Bildrate erlaubt die Aufzeichnung in nahezu Echtzeit [146] und bietet damit die Möglichkeit DWs in dynamischen Prozessen, wie z.B. unter dem Einfluss von Temperaturänderungen [162, 13] oder elektrischen Feldern [12] zu observieren. Darüber hinaus können polarimetrische Analysen des Second Harmonic (SH) Signals Aufschluss über den Wandtyp (Néel, Bloch, Ising oder eine Kombination) geben [31].

Second Harmonic Generation

Die Interaktion einer elektromagnetischen Welle mit einem Festkörper ist durch die lineare Approximation:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

gegeben. Das elektrische Feld \vec{E} der Welle induziert eine Polarisierung \vec{P} im Material, also eine Verschiebung der geladenen Teilchen. Verknüpft sind diese

beiden Größen über die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und den Suszeptibilitätstensor χ . Die Anregung durch das elektrische Feld ist periodisch, entsprechend oszillieren die Teilchen um ihre Ruheposition. Bei kleinen Auslenkungen ist die Bewegung harmonisch. Für ausreichend große Leistungen der eingestrahlten Welle kann die Amplitude so groß werden, dass umliegende Atome die Bewegung beeinflussen und unharmonische Oszillationen entstehen. In diesem Fall ist die zuvor gewählte Beschreibung in Gleichung 2.1 nicht mehr ausreichend und die Polarisation muss als eine Potenzreihe beschrieben werden. Da nur das Grundprinzip verdeutlicht werden soll, findet die folgende Betrachtung eindimensional statt:

$$P = \epsilon_0 \sum_{n=1}^{\infty} \chi^{(n)} \cdot E^n \quad (2.2)$$

Der Einfachheit halber wird für alle $\chi^{(n)} = 0$ mit $n > 2$ angenommen. Damit ergibt sich für die Polarisation:

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2) \quad (2.3)$$

Als elektrische Anregung dient eine ebene Welle:

$$E = \frac{1}{2} (E_0 \cdot e^{-i\omega t} + E_0^* \cdot e^{i\omega t}) \quad (2.4)$$

Hierbei ist E_0^* die komplexe Konjugation von E_0 . Nun wird die ebene Welle als Entwicklung des Feldes in 2.3 eingesetzt:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) = & \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} (E_0 \cdot e^{-i\omega t} + E_0^* \cdot e^{i\omega t}) + \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} E_0 \cdot E_0^* + \\ & \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} (E_0^2 \cdot e^{-i2\omega t} + (E_0^*)^2 \cdot e^{i2\omega t}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Im unteren Teil der Polarisation von 2.5 sind Terme des elektrischen Feldes enthalten die mit $2 \cdot \omega$ bzw. der doppelten Anregungsfrequenz oszillieren. Das bedeutet durch Absorption zweier Photonen der Frequenz ω kann anschließend ein Photon der Frequenz $2 \cdot \omega$ kohärent emittiert werden. Üblicherweise finden diese Prozesse natürlich im dreidimensionalen Raum statt und dementsprechend müsste ein tensorieller Ansatz anstelle von Gleichung 2.3 gewählt werden. Eine einzelne Komponente des Polarisationsvektors würde dann in Einstein-Notation folgendermaßen aussehen:

$$P_i = \epsilon_0 \cdot \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega) \cdot E_j + \sum_{kj} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, 2 \cdot \omega) \cdot E_j \cdot E_k \right) \quad (2.6)$$

Der Prozess der Frequenzvervielfachung ist theoretisch für beliebige, höhere, harmonische Ordnungen möglich. Dafür sind zwei Bedingungen zu erfüllen: Einerseits muss $\chi^{(n)} \neq 0$ gelten. Für ungerade n ist das in der Regel gegeben, für gerade n darf die Einheitszelle des Kristalls nicht zentrosymmetrisch sein (was auch eine Grundvoraussetzung für Ferroelektrizität ist). Andererseits ist eine sehr hohe lokale optische Leistung notwendig, wie sie zum Beispiel Laser bereitstellen. Daher ist es nicht verwunderlich, dass das erste SHG-Experiment von Franken et. al [47] kurz nach der Erfindung des Lasers durch Maiman durchgeführt wurde. SHG und Third Harmonic Generation (THG) finden in der wissenschaftlichen Praxis recht regelmäßig Anwendung, während höhere harmonische Ordnungen aufgrund ihres hohen Leistungsbedarfs eher unüblich sind.

Phasenanpassung

Die Propagation der anregenden elektromagnetischen Welle durch den Kristall führt zu einer kontinuierlichen Abstrahlung von frequenzverdoppelten Photonen. Dabei erfolgt die Emission kohärent, das heißt in Phase mit dem originären Strahl. Jedoch unterliegt jegliche Materie der Dispersionsrelation und Photonen unterschiedlicher Frequenz bewegen sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten ($\vec{\Delta k} = 2 \cdot \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \neq 0$). Dementsprechend weisen entstehende SH-Anteile eine Phasenverschiebung $\Delta\phi$ zueinander auf. Anfänglich würde sich die Intensität der einzelnen Strahlen aufsummieren, bis die Phasenverschiebung zwischen anregendem Strahl und SHG den Wert $\Delta\phi = \pi$ erreicht. Im Anschluss entstehen Photonen die destruktiv mit denen bereits im Strahlenbündel existierenden interferieren und somit die Intensität verringern, bis der SH-Strahl bei $\Delta\phi = 2 \cdot \pi$ wieder verschwindet.

Armstrong et al. erkannten dieses Problem bereits im Jahr 1962 [11] und schlugen zwei Lösungen zur sogenannten Phasenanpassung vor: Eine Möglichkeit besteht darin, doppelbrechende Materialien zu verwenden und somit eine Propagation gleicher Geschwindigkeit für beide Wellenlängen im Medium zu gewährleisten. Bei perfekter Phasenanpassung findet eine kontinuierliche konstruktive Überlagerung der SH-Anteile statt. Selbst eine teilweise Phasenanpassung kann die Intensität des erzeugten SH-Strahls erhöhen, indem die Kohärenzlänge $l_{Koh} = \frac{\pi}{|\Delta k|}$ vergrößert wird.

Die zweite Option ist die Quasiphasenanpassung. Hierfür wird ein periodisch gepolter Kristall (z.B. LNO) verwendet, das bedeutet er beherbergt eine Abfolge von Domänen mit antiparalleler Polarisation. Die Breite der einzelnen Domänen beträgt dabei den Wert der Kohärenzlänge. Aufgrund der gedrehten Polarisation findet so keine destruktive, sondern konstruktive Interferenz statt und das SH-Bündel erhöht seine Intensität beim Durchlaufen des Materials.

Cherenkov Second Harmonic Generation

Die bisherigen Betrachtungen fokussieren sich auf den Fall kollinear Phasenanpassung ($\vec{k}_1 \parallel \vec{k}_2$, siehe Abb. 2.6a). Allerdings besteht auch die Möglichkeit einer nicht-kollinearen Phasenanpassung. Dabei ist zwischen normaler (Abb. 2.6d) und anomaler Dispersion (Abb. 2.6b,c) zu unterscheiden. Im Fall anormaler Dispersion gilt $|\vec{k}_1| + |\vec{k}_{1'}| > |\vec{k}_2|$. Um den Bedingungen von Phasenanpassung und Impulserhaltung zu genügen müssen \vec{k}_1 und $\vec{k}_{1'}$ einen Winkel θ einschließen (Abb. 2.6b, c). In einem fokussierten Laserstrahl kann je nach Wahl des Objektivs und dessen numerischer Apertur eine breite Verteilung von Winkeln erzeugt werden.

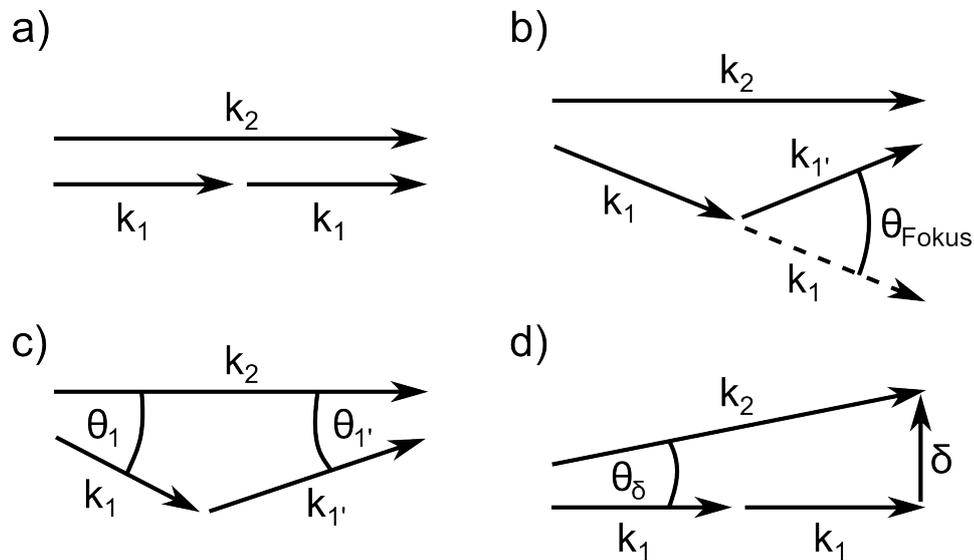


Abbildung 2.6: Verschiedene Arten der Phasenanpassung: a) kollinear; b) nicht-kollinear, anomale Dispersion; c) allgemeinere Version von b mit $|\vec{k}_1| \neq |\vec{k}_{1'}|$ und d) nicht-kollinear, normale Dispersion, z.B. Cherenkovartig.

Abb. 2.6c zeigt den allgemeineren Fall $|\vec{k}_1| \neq |\vec{k}_{1'}|$ für Phasenanpassung bei

anormalen Dispersion. Mit dem Kosinussatz lässt sich leicht die Größe der Winkel θ_1 und $\theta_{1'}$ ermitteln:

$$\begin{aligned}\theta_1 &= \arccos\left(\frac{\vec{k}_2^2 + \vec{k}_1^2 - \vec{k}_{1'}^2}{2 \cdot |\vec{k}_2| \cdot |\vec{k}_1|}\right) = \arccos\left(\frac{4 \cdot n_2^2 + n_1^2 - n_{1'}^2}{4 \cdot n_1 \cdot n_2}\right) \\ \theta_{1'} &= \arccos\left(\frac{\vec{k}_2^2 + \vec{k}_{1'}^2 - \vec{k}_1^2}{2 \cdot |\vec{k}_2| \cdot |\vec{k}_{1'}|}\right) = \arccos\left(\frac{4 \cdot n_2^2 + n_{1'}^2 - n_1^2}{4 \cdot n_{1'} \cdot n_2}\right)\end{aligned}\quad (2.7)$$

Hierbei sind n_1 ($n_{1'}$, n_2) die refraktiven Indizes für die Strahlen der Frequenz ω_1 ($\omega_{1'}$, ω_2) in der Raumrichtung \vec{k}_1 ($\vec{k}_{1'}$, \vec{k}_2) mit $\omega_1 = \omega_{1'} = \frac{1}{2} \cdot \omega_2$. Um Phasenanpassung zu ermöglichen muss für den Öffnungswinkel θ_{Fokus} des Strahlkegels im Fokuspunkt gelten:

$$\theta_{Fokus} \geq 2 \cdot \max(\theta_1, \theta_{1'}) \quad (2.8)$$

Vereinfacht wird das System von Gleichungen wenn die Dispersion im Kristall richtungsunabhängig ist ($|\vec{k}_1| = |\vec{k}_{1'}|$, $n_1 = n_{1'}$):

$$\theta_{Fokus} \geq 2 \cdot \arccos\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.9)$$

Diese Art von Phasenanpassung ist für den gesamten Kristall, abgesehen von den Domänenwänden, funktional. Über die Breite einer DW invertiert sich der $\chi^{(2)}$ -Tensor, was zu einer 180° Phasensprung des emittierten SHG Lichts führt und somit zu einer destruktiven Interferenz. Ein solcher Dunkelkontrast auf ein ansonsten helles Bild wurde von Dolino im Triglycinsulfat ($C_6H_{17}N_3O_{10}S$, TGS) gefunden [36].

Materialien wie Lithiumniobat oder Lithiumtantalat unterliegen normaler Dispersion. Dementsprechend gilt für die Wellenvektoren $|\vec{k}_1| + |\vec{k}_{1'}| < |\vec{k}_2|$. Um im Falle nicht-kollinearer SHG Impulserhaltung zu gewährleisten wird ein zusätzlicher Vektor $\vec{\delta}$ benötigt (siehe Abb. 2.6d), sodass folgendes gilt:

$$\vec{k}_2 = 2 \cdot \vec{k}_1 + \vec{\delta} \quad (2.10)$$

Typischerweise könnte der zusätzliche Wellenvektor $\vec{\delta}$ durch ein quasi-Teilchen, (beispielsweise ein Phonon) zur Verfügung gestellt werden. Allerdings ergibt sich bei der Abbildung von Domänenwänden eine attraktivere Methode: die an der Wand stattfindende Modulation des $\chi^{(2)}$ -Tensors beinhaltet ebenfalls

einen solchen Wellenvektor $\vec{\delta}$. Diese Art der SHG wird Cherenkov-Second-Harmonic-Generation (CSHG) genannt. Entsprechend wird die Phasen Anpassung als Cherenkovartig bezeichnet mit dem zugehörigen Wellenvektor $\vec{\delta}_{Ch}$ und Winkel $\theta_{Ch} = \angle(\vec{k}_1, \vec{\delta}_{Ch})$. Um CSHG-Licht kumulativ abzustrahlen ist eine longitudinale Phasen Anpassung (entlang \vec{k}_1) ausreichend. Mit Hilfe von Abb. 2.6d lässt sich leicht die benötigte Relation aufstellen:

$$|\vec{k}_2| \cdot \cos(\theta_{Ch}) = 2 \cdot |\vec{k}_1| \quad (2.11)$$

Der Cherenkov-Winkel θ_{Ch} ergibt sich dann zu:

$$\cos(\theta_{Ch}) = \frac{2 \cdot |\vec{k}_1|}{|\vec{k}_2|} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{n_1 \left(\omega_1, \frac{\vec{k}_1}{|\vec{k}_1|}, \phi_1 \right)}{n_2 \left(2 \cdot \omega_1, \frac{\vec{k}_2}{|\vec{k}_2|}, \phi_2 \right)} \quad (2.12)$$

In einem doppelbrechenden Material wie LNO sind die Brechungsindizes n_1 und n_2 und somit der Winkel der CSHG Abstrahlung von 3 Dingen abhängig:

- der Frequenz des Lichts ω_1 bzw. $\omega_2 = 2 \cdot \omega_1$
- der Richtung des jeweiligen Lichtstrahls, $\frac{\vec{k}_1}{|\vec{k}_1|}$ und $\frac{\vec{k}_2}{|\vec{k}_2|}$, sowie
- der Polarisation der originären und SH Welle, welche mit dem Winkel ϕ beschrieben werden kann.

Die Nomenklatur Cherenkov-SHG findet ihren Ursprung in einer frühen Veröffentlichungen zur Beobachtung des Effekts [177]. Cherenkov Strahlung entsteht wenn sich ein Teilchen durch Materie schneller als das Licht bewegt [30]. Auch Zembrod et al. erzielten 1969 auf der Oberfläche von LNO ein solches Verhalten und später wurde diese Art der SHG entsprechend benannt.

2.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Rastersondenmikroskopie (englisch: scanning probe microscopy, kurz SPM) ist im Gegensatz zu den bisher behandelten Abbildungsverfahren keine optische Methode. Vielmehr wird eine Sonde verwendet um eine Wechselwirkung mit der Probe zu erzeugen und selbige zu vermessen. Dabei kann eine sehr große Breite von Eigenschaften untersucht werden, wie beispielsweise Topographie, Leitfähigkeit oder Magnetismus um nur einige zu nennen.

Die Technik fand erstmals anno 1982 in Form des Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscope, STM) Anwendung [20]. Eine leitfähige Spitze wird einige Nanometer oberhalb der Probe positioniert und anschließend im Raster über selbige bewegt. An jedem Punkt des Rasters wird, durch das Anlegen einer kleinen Spannung, der Tunnelstrom gemessen. Bereits kleine Änderungen im Abstand können zu großen Änderungen im gemessenen Strom führen und damit Unebenheiten auf der Probe visualisieren. Grundsätzlich gibt es hierfür zwei Varianten: Einerseits kann die Änderung des Tunnelstroms direkt in einen Abstand umgerechnet werden. Andererseits ist es möglich über eine Rückkopplungsschleife den Tunnelstrom und damit den Abstand zwischen Probe und Spitze konstant zu halten. Die nötige Anpassung des Abstands bildet dann die Topographie des untersuchten Objekts ab. Letztgenannte Methodik hat den Vorteil eine mögliche Kollision von Spitze und Probe zu verhindern. Binnig und Rohrer erhielten bereits 1986 den Nobelpreis für die Erfindung des STM. Im selben Jahr wurde das Konzept der Rastersonden um das Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) erweitert. Das AFM beseitigte eine der großen Schwächen des STM: Voraussetzung für die Messung eines Tunnelstroms ist eine leitfähige Probe. Dementsprechend ist es unmöglich eine isolierende Probe wie z.B. ein Ferroelektrikum zu analysieren. Das Rasterkraftmikroskop verwendet als Rückkopplung atomare Kräfte, üblicherweise Van-der-Waals-Kräfte und ist damit für jede Art von Probe, unabhängig von der Leitfähigkeit, anwendbar.

Bestandteile und Funktionsweise

Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops während einer Messung im Kontaktmodus ist in Abb. 2.7 gezeigt. Eine pyramidenförmige Spitze fährt wie beim STM im Raster über die Probe. Dabei ist sie an einem biegsamen Cantilever, der üblicherweise aus Silizium besteht, befestigt. Erfährt die Spitze eine laterale oder vertikale Kraft ausgehend vom topographischen Profil der Probe, verbiegt sich der Cantilever entsprechend. Da die x-y-z Verschiebung der Probe äußerst präzise erfolgen muss, werden Piezoaktoren (kurz: Piezo) verwendet.

Ein Laserstrahl ist auf die reflektierende Rückseite des Cantilevers gerichtet und wird daraufhin in eine Photodiode gelenkt. Die Diode ist in vier Qua-

dranten unterteilt. Für die Referenzposition, typischerweise der erste Punkt des Rasters, wird der Laserstrahl so justiert, dass er genau die Mitte zwischen den vier Bereichen der Diode trifft. Eine Verbiegung des Cantilevers führt zu einer Verschiebung des Laserpunktes auf der Diode. Die Analyse des vertikalen ($(A + B) - (C + D)$, Differenz oben-unten) bzw. lateralen ($(A + C) - (B + D)$, Differenz links-rechts) Signals gibt Aufschluss über die lokale Topographie im Vergleich zum Referenzpunkt. Oftmals wird bei der Steuerung des AFMs eine Abstandsregelung verwendet, die ähnlich wie beim STM funktioniert. Dabei wird das laterale Signal immer auf null gehalten, der Druck auf die Probe ist also konstant. Die am z-Piezo angelegte Spannung ist der Indikator für den Höhenunterschied.

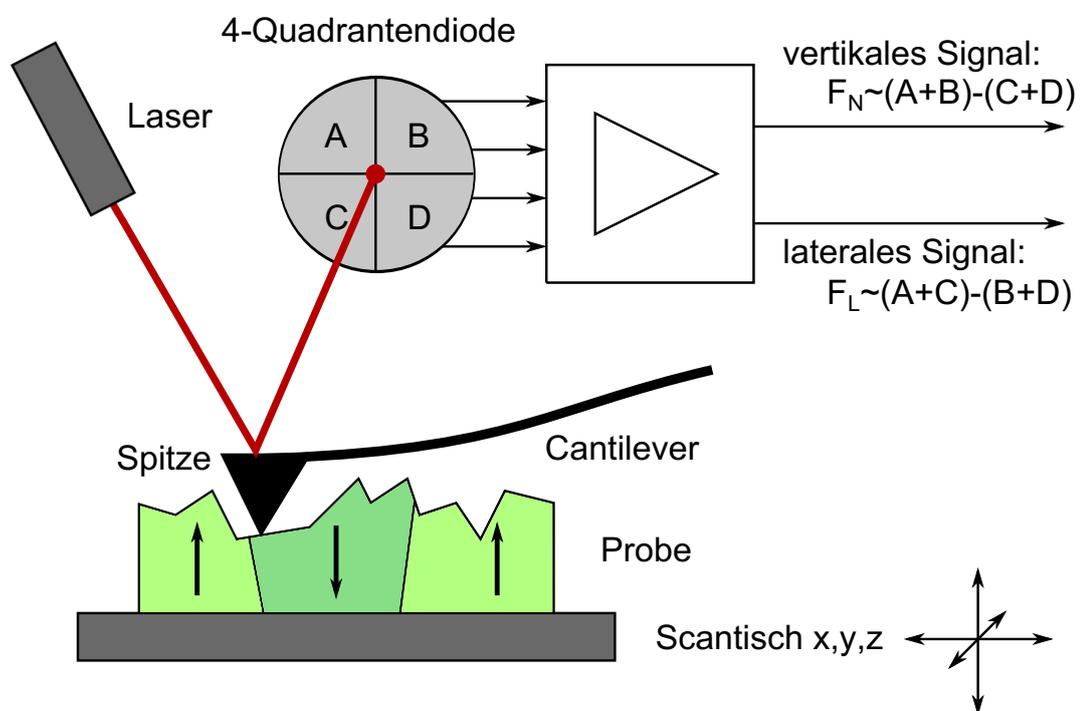


Abbildung 2.7: Aufbau des Rasterkraftmikroskops: Der Laserstrahl wird von der Rückseite des Cantilevers auf die 4-Quadrantendiode reflektiert. Durch Auslesen des Signals kann die vertikale und laterale Ablenkung der Spitze erfasst und in die Topographie der Probe überführt werden. Die Messung findet im Kontaktmodus statt.

Im Kontaktmodus ist die Auflösung in z-Richtung ausschließlich durch die

Genauigkeit des Regelkreises begrenzt und ermöglicht damit sogar das Vermessen atomarer Stufen. Die laterale Auflösung ist durch den Spitzendurchmesser ($30 - 50 \text{ nm}$) limitiert. Zusätzlich können durch starke Steigungen auf der Probe Artefakte auftreten, wenn sie steiler als die Neigung der Kante der pyramidenförmigen Spitze sind. Materialabrieb und damit eine Verbreiterung des Spitzendurchmessers, sowie eine oberflächliche Abtragung der Probe sind Probleme des Kontaktmodus. Solche Komplikationen können durch den Intermittierenden Modus bzw. den Nicht-Kontaktmodus verringert oder sogar beseitigt werden. Auch wenn diese Modi im Laufe der Arbeit nicht verwendet werden, sollen sie der Vollständigkeit halber kurz eingeführt werden:

Beim Nicht-Kontaktmodus wird der Cantilever mit Hilfe eines Shakerpiezos in Schwingung versetzt. Initial geschieht das in ausreichender Entfernung zur Probe auf der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Wird dieser nun an die Probe herangeführt verändert sich abhängig von der mittleren Distanz die Resonanzfrequenz und entsprechend die Anregung des Piezos. Über einen Rückkopplungskreis kann daraus, analog zum Kontaktmodus, die Resonanzfrequenz und somit der Abstand konstant gehalten werden. Daraus entsteht das Abbild der Topographie.

Für den Intermittierenden oder auch Tapping-Modus findet die Anregung des Shakerpiezos auf einer konstanten Frequenz nahe der Resonanzfrequenz des frei schwingenden Cantilevers statt. Die Nachregelung sorgt für eine konstante Amplitude und somit einen gleichbleibenden mittleren Abstand. Die Spitze berührt im unteren Umkehrpunkt die Probe. Speziell für die Untersuchung in Flüssigkeiten ist der Tapping-Modus weit verbreitet.

Neben der Topographie können eine große Menge anderer Interaktionen mit Hilfe des AFMs untersucht werden. Der Kontaktmodus bietet die Möglichkeit Leitfähigkeit (conductive AFM, cAFM) und Piezoresponse (piezoresponse force microscopy, PFM) zu vermessen. Zusätzlich gestattet der Nicht-Kontaktmodus die Erforschung von elektrostatischen (elektrostatic force microscopy, EFM) und magnetostatischen (magnetic force microscopy, MFM) Kräften. Eine Erweiterung des EFM ist die sogenannte Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (kelvin probe force microscopy, KPFM) mit der auf leitfähigen Proben lokal die Austrittsarbeit ermittelt werden kann.

Piezoresponse-Kraftmikroskopie

Die Piezoresponse-Kraftmikroskopie oder kurz PFM ist eine Erweiterung des AFM-Prinzips. Erstmals wurde diese Technik im Jahr 1990 eingeführt [116]. Dabei wurde der Piezoeffekt am ferroelektrisch-ferroelastischen $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ lokal untersucht und ließ direkten Rückschluss auf die Lage von Domänen und Domänenwänden zu. Die Untersuchungen beschränkten sich jedoch auf die senkrecht zur Kristalloberfläche stehende Komponente der Polarisierung. Im Anschluss ermöglichte eine Verfeinerung des Verfahrens die Breite von Domänenwänden zu vermessen [41] und das Konzept auf a-Domänen anzuwenden [3]. Damit bietet PFM eine vollständige Identifikation aller Domänen eines Ferroelektrikums und ist in Kombination mit den anderen Möglichkeiten des AFMs zum wichtigsten Verfahren für die Domänen/wand-Charakterisierung avanciert.

In Abb. 2.8 ist der schematische Aufbau einer PFM-Messung gezeigt. Während die leitfähige Spitze über die Probe rastert liegt zwischen beiden eine sinusförmige Wechselspannung an. Das entstehende elektrische Feld führt aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts zu einer lokalen Expansion bzw. Kontraktion des Probenmaterials. Beschrieben wird sie durch den Dehnungstensor ϵ (in Voigt Notation):

$$\epsilon_i = \sum_j d_{ji} \cdot E_j. \quad (2.13)$$

Dabei stellen d_{ji} Komponenten des piezoelektrischen Tensors \mathbf{d} in transponierter Form dar.

Die sinusförmige Anregung führt zu einer ebenfalls periodischen lokalen Volumenveränderung des piezoelektrischen Materials unterhalb der Spitze. Wie im Fall einer simplen Topographiemessung wird diese über den Laser und die 4-Quadrantendiode detektiert. Anregendes und Antwortsignal werden anschließend von einem Lock-In-Verstärker (LIV) verglichen und in einen Phasen- bzw. Amplitudenwert umgewandelt. Die Amplitude lässt Rückschlüsse auf die Größe der parallel liegenden Polarisierung zu, während die Phase den Winkel zwischen zwei Polarisationsrichtungen anzeigt.

Um eine vollständige Auswertung zu ermöglichen wird für Lateral- und Vertikalsignal jeweils ein LIV benötigt. Da der vertikale Kanal gleichzeitig der Abstandsregelung dient, muss die Anregungsfrequenz der Wechselspannung

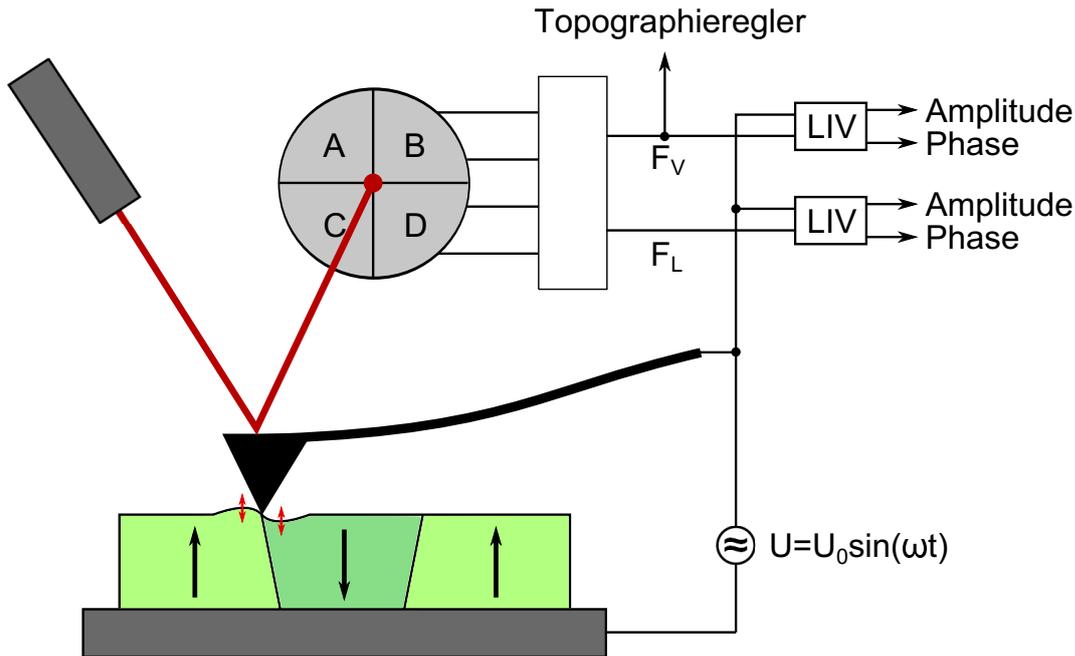


Abbildung 2.8: Piezoforce-Kraftmikroskopie: zwischen Spitze und der Unterseite der Probe findet eine sinusförmige elektrische Anregung statt, welche zu einer lokalen, periodischen Stauchung bzw. Dehnung in den verschiedenen Raumrichtungen des Ferroelektrikums nahe der Spitze führt. Bei ausreichend hoher Anregungsfrequenz kann die Antwort von der Topographie getrennt werden und mittels Lock-In-Verstärker in ein Phasen- und Amplitudensignal umgewandelt werden. Durch gleichzeitige Analyse des Vertikal- und Lateralkanal ist eine vollständige Identifikation der Domänen möglich.

oberhalb der Bandbreite des Topographiereglers liegen, sonst würde die mechanische Anregung, wie Änderungen in der Topographie, ausgeregelt werden. Ein weiterer Beitrag zum Vertikalsignal ergibt sich bei lateraler piezoelektrischer Anregung parallel zum Cantilever. Für eine sinnvolle Trennung der Signale muss die Probe um 90° rotiert und erneut vermessen werden. Das ermöglicht eine vollständige Identifikation aller Domänen in Ferroelektrika mit sechs oder weniger Polarisationsrichtungen [42].

Neben dem Rastern der Probe können auch mit ortsfester Spitze einige Informationen über die Probe gewonnen werden. Speziell bei Dünnschichten ist die benötigte Spannung für lokales Umschalten der Domänen sehr gering. Ent-

sprechend kann mit einer periodischen Anregung die Hysterese des Materials vermessen werden.

Strom-Spannungs-Kraftmikroskopie

Die Strom-Spannungs-Kraftmikroskopie (conductive atomic force microscopy, cAFM) ist ein weiteres Verfahren im Kontaktmodus. Es kombiniert die topographische Abtastung des klassischen AFM mit einer Strommessung bei angelegter Gleichspannung zwischen Probenunterseite und Spitze (siehe auch Abb. 2.9). Wie bei PFM-Messungen ist eine leitfähige Spitze für die Durchführung der cAFM-Untersuchungen unentbehrlich. Spitzen aus dotiertem Silizium besitzen zwar grundsätzlich eine gute Leitfähigkeit, bilden jedoch an ihrer Oberfläche eine Oxidschicht aus, die den Ladungstransport beeinträchtigt. Deshalb werden sie mit Metall beschichtet (z.B. Gold oder Platin) [149]. Diese Spitzen haben den Nachteil durch den ständigen Materialkontakt über die Zeit ihre Beschichtung zu verlieren und damit auch ihr leitfähiges Verhalten. Deswegen stellen dotierte Diamant- [60] oder Vollmetallspitzen (z.B. aus Wolfram) [141] eine gute Alternative dar.

Die Verknüpfung von cAFM- und PFM-Bildern ermöglicht Topologie und Leitungsverhalten zu korrelieren, was gerade für die Ferroelektrika sehr attraktiv ist. Von besonderer Bedeutung ist die Qualität des Stromverstärkers, da gerade bei Einkristallen die Ströme durch die Domänenwände eher gering sind (wenige pA , siehe [126]). Übliche Stromverstärker überdecken einen Messbereich von pA bis μA . Die Spitze kann bei ausreichend großen Strömen ($> 100\mu A$) schmelzen. Entsprechend sollte auf die angelegte Spannung geachtet werden. Gerade für Dünnschichten ist diese Grenze sehr schnell überschritten.

Der Kontakt zwischen Spitze und Probe ist neben der lokalen Leitfähigkeit der definierende Faktor für den gemessenen Strom. Erstgenannter ist dabei stark vom Druck, den die Spitze auf das zu untersuchende Material ausübt, abhängig. Bei großem Druck steigt die Leitfähigkeit des Systems, bei geringem Druck oder sogar abheben der Spitze verringert sich der detektierte Stromfluss. Die Abstandsregelung sorgt typischerweise für einen konstanten Druck, kann jedoch im Falle starker Steigungen zu langsam sein und entsprechend zu Artefakten führen.

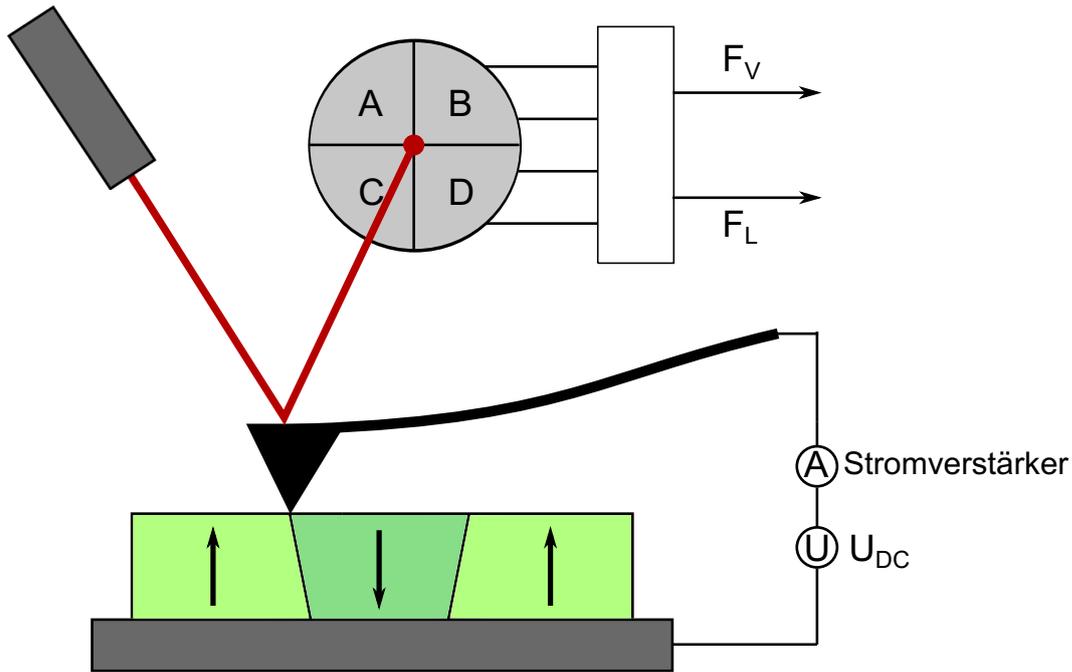


Abbildung 2.9: Strom-Spannungs-Mikroskopie: Zwischen der leitfähigen Spitze und der Probenrückseite liegt eine Gleichspannung an. Der Stromverstärker liest das lokale Stromsignal aus. Der Topographieregler sorgt für gleichbleibenden Auflagedruck der Spitze auf dem Kristall, um ein konstantes Kontaktpotential zu gewährleisten und gleichzeitig die Oberfläche abzubilden.

2.2.4 Weitere Methoden

Neben den bereits ausführlich erläuterten Messtechniken gibt es eine Reihe weiterer Methoden zur Visualisierung von Domänenwänden und -flächen. Ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben sollen einige dieser Methoden hier kurz vorgestellt werden:

Domänenspezifisches Ätzen Eine ähnlich lange Tradition wie die Polarisationsmikroskopie hat das Domänenspezifische Ätzen. Verschiedene Domänen haben unterschiedliche Ätzraten beim Kontakt mit Fluorwasserstoffsäure (HF) Phosphorsäure (H_3PO_4) oder Salzsäure (HCl). Erstmals wurde dieser Effekt 1955 am BTO für c^+ und c^- Domänen nachgewiesen [66]. Durch die unterschiedliche Abtragung der Domänen entsteht ein topographisches Profil welches Aufschluss über die Orientierung selbiger

gibt. Neben der einfachen, schnellen Handhabung liegt der Vorteil bei der hohen Auflösung der Domänengrenzen ($<100\text{nm}$). Allerdings ist das Verfahren destruktiv und erschwert damit die Beobachtung mehrstufiger oder dynamischer Prozesse (ohne sie jedoch unmöglich zu machen, siehe [135]). Neben der reinen Abbildung von Domänen bietet das Ätzen auch lithographische Möglichkeiten. So können beispielsweise Wellenleiter [16, 17], Bragg-Gitter [58] oder Cantilever [140] hergestellt werden.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Bei optischer Mikroskopie ist die Auflösung immer durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts limitiert. Um die Auflösung über die Grenzen der Photonen hinaus zu erhöhen werden beim TEM Elektronen zur Abbildung verwendet. Bei geeigneter Geschwindigkeit letztgenannter wird deren Wellenlänge weit genug verringert, um atomare Auflösung zu erzielen. Die bestrahlte Probe muss entsprechend dünn sein ($\approx 100\text{nm}$), damit sie ausreichend Elektronen durchdringen und auf der anderen Seite detektiert werden können. Für die Untersuchung der Ferroelektrika eignet sich diese Technik besonders, da Atompositionen im Gitter genau vermessen und somit die Orientierung von Domänen identifiziert werden kann [69]. Auch im Bezug auf Domänenwände eröffnet das Möglichkeiten, wie die Visualisierung der Wandform [52]. Zusätzlich lässt die Lage der Atome innerhalb der Domänenwand auch einen Rückschluss auf elektrische Eigenschaften zu [131].

Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) PEEM ist eine oberflächensensitive Technik, die sich den photoelektrischen Effekt zu nutze macht. Durch Einstrahlung hochenergetischer Photonen werden Elektronen aus der Oberfläche herausgelöst und durch ein zusätzliches Feld zum Detektor geführt. Im Gegensatz zu Photoemissionsspektroskopie (PES) wird nicht nur die Anzahl der Elektronen analysiert, sondern auch deren energetische Verteilung. Üblicherweise werden mit PEEM Austrittsarbeiten von Materialien bestimmt. So konnte beispielsweise ein starker Unterschied für Austrittsarbeiten an c^+ - und c^- -Domänen des Lithiumniobats festgestellt werden [175]. Eine große Problematik für die elektrisch isolierenden Ferroelektrika stellt die Oberflächenaufladung dar. Herausgelöste

Elektronen können über die Probe nicht nachgeführt werden und somit erfordert die Extraktion weiterer Elektronen zunehmend höhere Photonenenergien. Mithilfe orts aufgelöster PEEM kann die Oberflächenaufladung jedoch genutzt werden um ein Leitfähigkeitsprofil von DWs und deren Umgebung zu erstellen [118, 119, 107].

Optische Kohärenztomographie (OCT) Seit der Einführung im Jahr 1991 [70] ist die OCT ein weit verbreitetes Instrument in der Medizin. Mit ihrer Hilfe können z.B. Augen [43], Haut [164] oder Tumore [101, 151] untersucht werden. 2017 erhielten die Erfinder dafür den Nobelpreis. Die Methode basiert auf einem simplen interferometrischen Aufbau bei dem sich im Strahlweg des Analysearms die Probe befindet. Zur Einstrahlung des Lichts wird eine breitbandig, kohärente Quelle verwendet. Die unterschiedlichen reflektierenden Ebenen des untersuchten Objekts führen zu einem speziellen Interferenzmuster am Detektor, welches im Anschluss analysiert wird und die Struktur abbildet. Das Verfahren kann dabei ein-, zwei- oder dreidimensional ausgeführt werden. In Ferroelektrika dienen die Domänenwände als reflektierende Ebenen für die Interferometrie. Dementsprechend können beispielsweise periodische gepolte LNO (periodically poled LNO, PPLN) Kristalle dreidimensional abgebildet werden [108, 63]. Die Reflektivität der DWs könnte dabei zwei unterschiedliche Ursachen haben: den mechanischen Stress an der Domänenwand, welcher Indexsprünge induziert [80] oder die Flächenladungsträgerdichte einer geneigten Domänenwand, die im Optimalfall ein 2D-Elektronengas ausbildet.

2.3 Lithiumniobat

2.3.1 Allgemeine Eigenschaften

Lithiumniobat ist ein künstlich produziertes Ferroelektrikum des ABO_3 -Typs. A und B sind dabei zwei voneinander verschiedene Kationen. Bei Raumtemperatur gehört LNO zur trigonalen Punktgruppe $3m$. Damit ist es nicht Teil der Perowskite wie beispielsweise BTO oder PZT, sondern wird in der Regel den Pseudo-Ilmeniten zugeordnet [138]. Oberhalb der Curie-Temperatur

geht Lithiumniobat in die paraelektrische Phase über, welche der Raumgruppe $R\bar{3}m$ ($\bar{3}m$) angehört. Die Curie-Temperatur ist dabei stark von Stöchiometrie [18, 28, 163] und Dotierung [57] des Kristalls beeinflusst. Oftmals wird die Curie-Temperatur verwendet, um die Zusammensetzung unbekannter Kristalle zu ermitteln. Zusätzlich zu diesem Phasenübergang zeigen Simulationen einen separaten Verschiebungs-Phasenübergang der Niob-Ionen bei ca. 625°C [110, 114]. Anschließend erhalten die Lithium-Ionen alleine die Ferroelektrizität bis zur Curie-Temperatur aufrecht, bei der dann ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang erfolgt. Allerdings wurden aktuell auch gegenteilige theoretische Ergebnisse gefunden, die für beide Untergitter ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang vorhersagen [152].

Zur Darstellung trigonaler Symmetrie existieren drei mögliche Achsensysteme: rhomboedrisch, hexagonal oder orthohexagonal. Üblicherweise wird letztgenanntes genutzt und entsprechend soll es auch im Rahmen dieser Dissertation gehalten werden (siehe Abb. 2.10). Die dreizählige Symmetrieachse (das Kristallgitter ist invariant bei 120° -Drehungen um diese Achse) wird mit z bezeichnet (Abb. 2.10). Die dazu senkrecht, in der Spiegelebene liegende Achse wird y genannt. Die x -Achse wird orthogonal zu den beiden anderen gewählt. Sowohl die y - als auch die z - Achse sind piezoelektrisch, die z -Achse zusätzlich noch pyroelektrisch. Die x -Achse ist nicht polar [53] (siehe Abb. 2.10d). Aufgrund der Symmetrie haben Domänen in der x - y -Ebene typischerweise eine hexagonale Form. Spezielle Produktionsbedingungen können jedoch auch zu anderen Strukturen führen. So sind beispielsweise streifenförmige Domänen in kommerziell erhältlichem, periodisch gepoltem LNO zu finden.

Für Lithiumniobat existieren zwei stabile Polarisationszustände, welche in Abb. 2.10a bzw. b dargestellt sind. Die Einheitszelle besteht aus mehreren Sauerstoffebenen die, entlang der z -Achse, jeweils einen Abstand von $2,31 \text{ \AA}$ zueinander haben [6]. Auf die Räume zwischen den Sauerstoffebenen sind zu gleichen Teilen Li^+ , Nb^{5+} und Leerstellen verteilt. Die Lithium- ($\pm 0,441 \text{ \AA}$) und Niob-Ionen ($\pm 0,258 \text{ \AA}$) sind dabei leicht aus dem Zentrum verschoben. Bei einem Umpolungsprozess wird die Position des Li^+ an der nächstgelegenen Sauerstoffebene gespiegelt, während das Ni^{5+} um das Zentrum zwischen den Sauerstoffebenen wandert.

Die ferroelektrische Hysterese wurde in Kapitel 2.1.2 (siehe Abb. 2.2) disku-

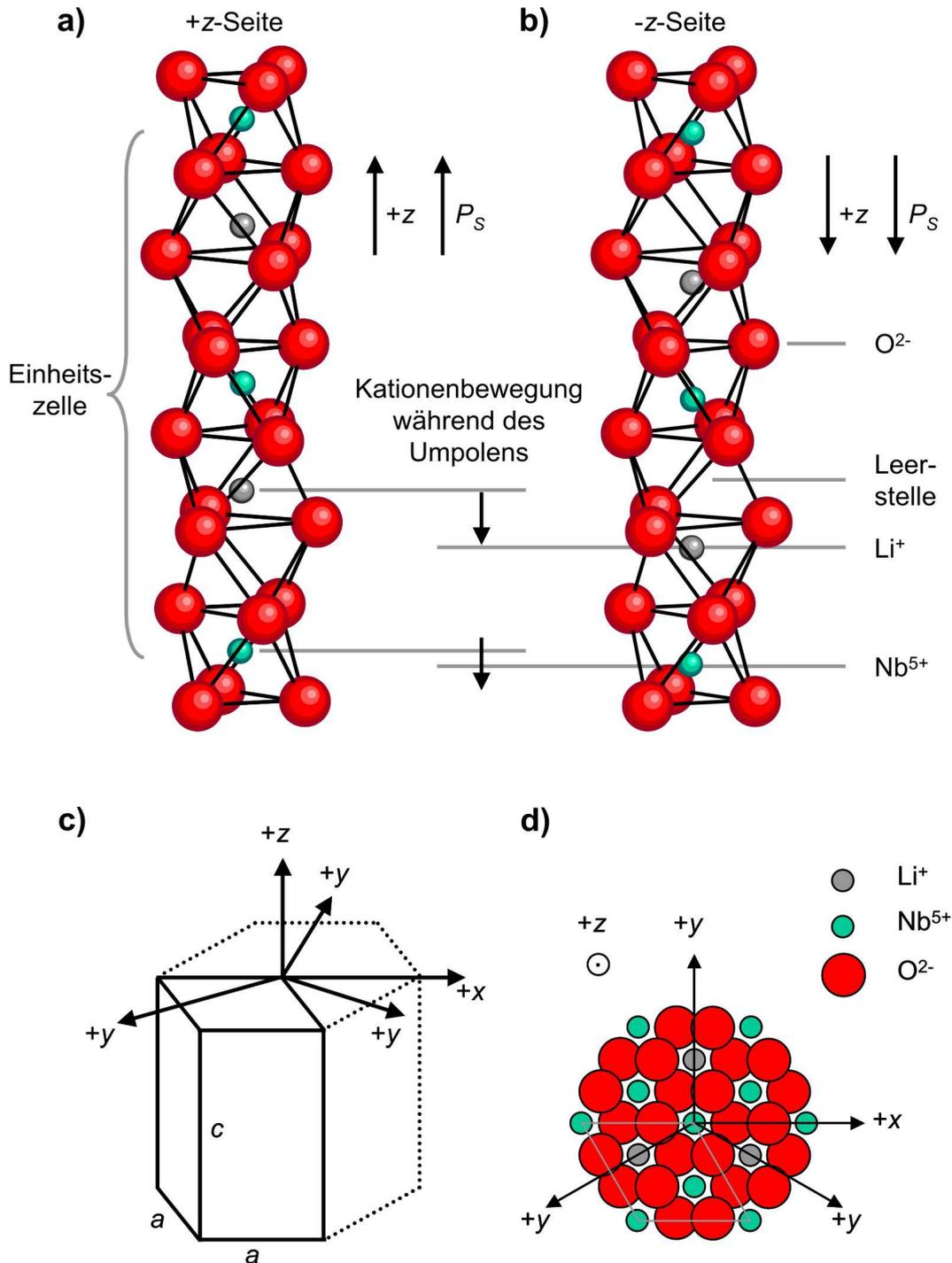


Abbildung 2.10: Einheitszelle für a) nach oben ausgerichtet und b) nach unten ausgerichtet Spontanpolarisation. Durch Verschieben der Lithium- bzw. Niob-Kationen erfolgt die Umpolung zwischen den zwei stabilen Zuständen. c) Koordinatensystem der orthohexagonalen Einheitszelle; d) Draufsicht der Kristallstruktur in der x-y-Ebene. Die mit y gekennzeichneten Achsen beinhalten eine asymmetrische Verteilung der Atome und sind entsprechend piezoelektrisch. Entlang der x-Achse ist die Struktur Spiegelsymmetrisch. Die grauen Linien markieren die rhomboedrische Einheitszelle. Original der Grafik in [53], entnommen aus [62].

tiert. Im Gegensatz dazu weist die Hysterese des Lithiumniobats einige Besonderheiten auf. Die Reaktion auf ein veränderliches elektrisches Feld entlang der z -Achse ist in Abb. 2.11 dargestellt. Der eindomänige Zustand des Kris-

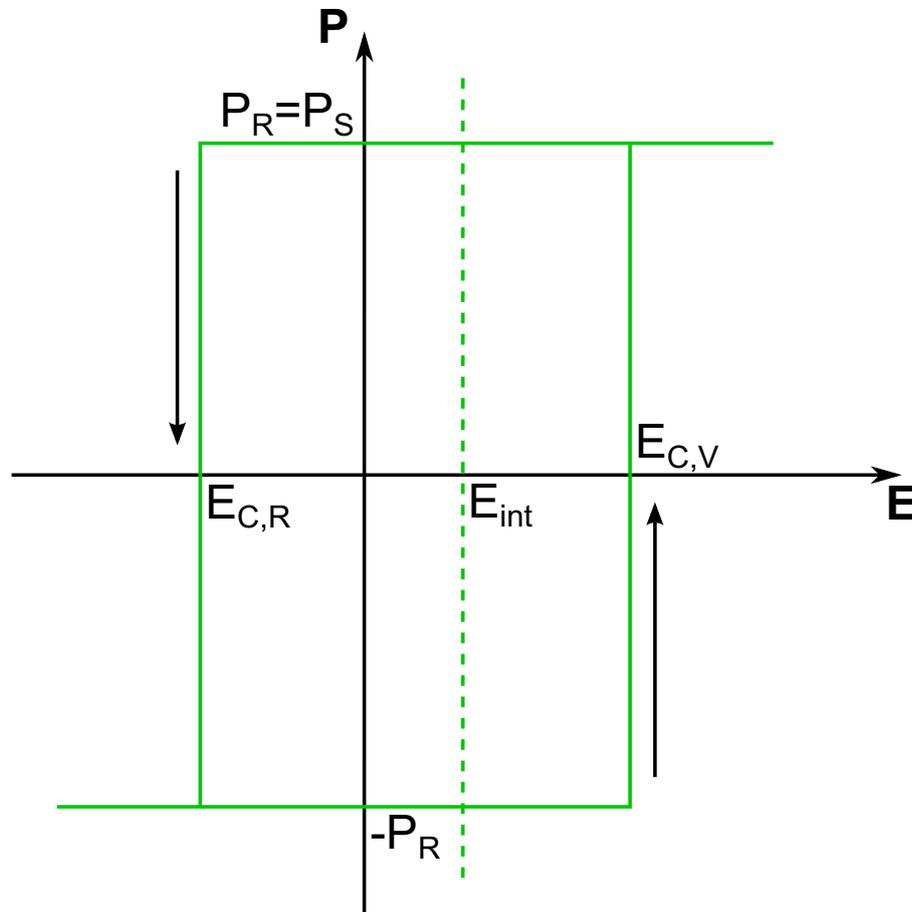


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Hysterese im LNO: Es existiert eine Diskrepanz zwischen Koerzitivfeld für Vor- bzw. Rückwärtspolung. Aus dem Unterschied ergibt sich das interne Feld. Adaptiert nach [54].

talls bleibt sogar für recht große Felder in Vor- bzw. Rückwärtsrichtung erhalten [68]. Die Vorwärtsrichtung beschreibt dabei das Umschalten der originären Polarisationsrichtung des Kristalls, die Rückwärtsrichtung das Zurückversetzen in den Ursprungszustand. Mehrere Domänen existieren nur in einem sehr schmalen Feldbereich und anschließend geht der Kristall direkt wieder in einen eindomänigen Zustand über. Das bedeutet die Koerzitivfeldstärke und die Nukleationsfeldstärke liegen nur wenige $0,1 \text{ kVmm}^{-1}$ auseinander. Letztgenannte bezeichnet die Feldstärke, bei der erste Domänenkeime entstehen. Somit sind

für LNO remanente und Spontanpolarisation gleich und können als äquivalent angesehen werden. Zusätzlich gibt es eine Diskrepanz zwischen den Koerzitivfeldern $E_{C,V}$ und $E_{C,R}$ für Vor- bzw. Rückwärtspolung. Ursache hierfür ist das interne Feld E_{int} , welches sich aus der Differenz der beiden ergibt:

$$E_{int} = \frac{E_{C,V} + E_{C,R}}{2}. \quad (2.14)$$

Somit wird das Umschalten in Vorwärtsrichtung erschwert, während es in Rückwärtsrichtung erleichtert wird. Das interne Feld ist linear mit dem Lithiumdefizit des Kristalls korreliert [54] und verschwindet bei perfekter Stöchiometrie [55]. Der Kristall besitzt sozusagen, in Form von Fehlstellen, ein Gedächtnis seiner ursprünglichen Orientierung. Eine Umpolung ist dementsprechend nicht mit einer physischen Drehung des Kristalls identisch. Jedoch kann sich das interne Feld im Anschluss an eine vollständige Vorwärtspolung reorientieren. Bei Raumtemperatur nimmt das mehrere Monate in Anspruch. Ein Erwärmen des Kristalls auf ca. 200°C verringert die benötigte Zeit auf wenige Minuten.

2.3.2 Stöchiometrie

Die typische Herstellungsmethode für Einkristalle aus Lithiumniobat oder anderen Materialien ist das Czochralski-Verfahren [15]. Dabei wird in einer Schmelze aus Lithiumoxid (Li_2O) und Niob(V)-oxid (Nb_2O_5) ein Impfkristall (kleiner Einkristall zur Züchtung größerer Kristalle) platziert. Letztgenannter ist an einem Stab befestigt und muss exakt nach der gewünschten Kristallorientierung ausgerichtet sein. Der Stab wird unter Rotation langsam aus der Schmelze gezogen, ohne dass der Kontakt zu selbiger abreißt. Dadurch entsteht ein Einkristall der das Gitter des Impfkristalls fortsetzt.

Von entscheidender Bedeutung für den entstehenden Kristall ist dabei die Stöchiometrie, das heißt die Komposition der Schmelze. Abb. 2.12 zeigt ein Phasendiagramm für verschiedene Zusammensetzungen des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Die Produktion von Lithiumniobat erfolgt bei einem Niobanteil größer als $50 \text{ mol}\%$ und kleiner $51,8$. Dabei gibt es nur im Fall der kongruenten Schmelze einen direkten Übergang von der flüssigen in die feste Phase, ohne dass zwischenzeitlich ein Gemisch der beiden existiert. Neben der vereinfachten Herstellung durch die Czochralski-Methode ergeben sich sehr homogene Eigenschaften

über den gesamten Kristall und entsprechend ist diese Komposition industriell sehr verbreitet. Die kongruente Schmelze besteht aus 48,45 mol% Li_2O und 51,55 mol% Nb_2O_5 . Der hergestellte Kristall wird als kongruentes Lithiumniobat (congruent LNO, CLN) bezeichnet.

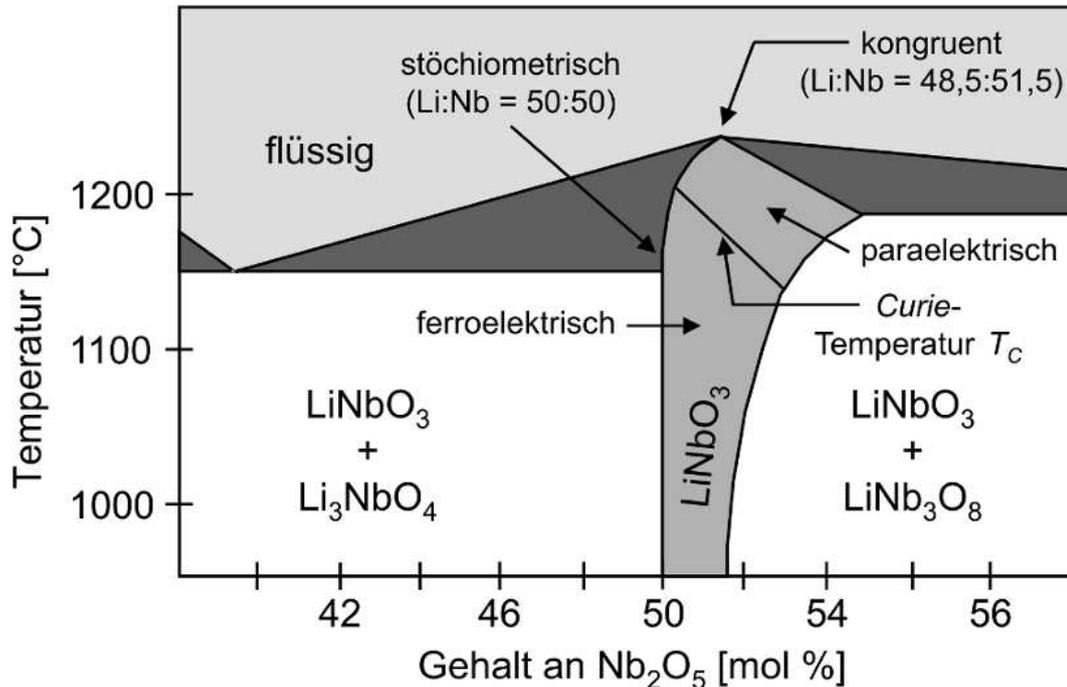


Abbildung 2.12: Phasendiagramm der Schmelze $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ für verschiedene Temperaturen und Zusammensetzungen. Original der Grafik in [157], übernommen aus [62].

Der größte Nachteil von kongruentem LNO besteht im Lithiumdefizit, welches in einer hohen Defektdichte resultiert und starken Einfluss auf die Eigenschaften des Kristalls hat. So ergibt sich beispielsweise ein sehr hohes Vorwärts-Koerzitivfeld $E_{C,V} = 20,7 \text{ kVmm}^{-1}$ [55], wodurch Polungsversuche erschwert werden. Abhilfe schafft das nahezu stöchiometrische Lithiumniobat (NSLN). Wie der Name schon sagt sind Lithium- und Niobanteil mit 49,8 mol% zu 50,2 mol% fast ausgeglichen. Entsprechend ist die Defektdichte deutlich reduziert, was auch zu einem verringertem Vorwärts-Koerzitivfeld $E_{C,V} = 4,1 \text{ kVmm}^{-1}$ führt. Nachteilig für das NSLN sind die, im Vergleich zum Czochralski-Verfahren, sehr komplizierten Produktionsmethoden [22, 83, 87, 91]. Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Eigenschaften von CLN und

NSLN findet sich in Tabelle 2.1.

Eigenschaft	CLN	NSLN	Quelle
Lithiumanteil [mol%]	48,45	49,8	[157]
Schmelzpunkt [$^{\circ}C$]	1255	<1200	[102]
Dichte [$\frac{g}{cm^3}$]	4,687	4,635	[147]
Mohshärte	5	5	[102]
Gitterkonstante a [nm]	0,5150	0,5147	[102]
Gitterkonstante c [nm]	1,3864	1,3856	[102]
Spontanpolarisation [$\frac{\mu C}{cm^2}$]	75-80	75-80	[55, 53]
Vorwärts-Koerzitivfeld $E_{C,V}$ [$\frac{kV}{mm}$]	20,7	4,1	[55, 53]
Rückwärts-Koerzitivfeld $E_{C,R}$ [$\frac{kV}{mm}$]	-16,9	-3,3	[55, 53]
Internes Feld E_{int} [$\frac{kV}{mm}$]	1,9	0,4	[55, 53]
Curie-Temperatur T_C [$^{\circ}C$]	1140	1200	[55, 53]
statische Dielektrizitätszahl $\epsilon_{11}^T; \epsilon_{11}^T$	84; 30		[157]
DC Widerstand (Domänen) [Ωm]	$> 10^{15}$		[10, 176]
Brechzahl bei $\lambda = 990nm$			
ordentlich n_o	2,2372	2,2370	[78, 100]
außerordentlich n_e	2.1599	2.1567	[78, 100]
UV Absorptionskante [nm]	316	308	[53]

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der kristallographischen, ferroelektrischen, elektrischen und optischen Eigenschaften von Lithiumniobat. Temperaturabhängige Größen sind immer für Raumtemperatur angegeben.

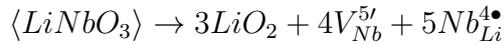
2.3.3 Intrinsische und extrinsische Defekte

Kongruentes Lithiumniobat kommt, wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, trotz seines Mangels an Lithium, aufgrund der relativ simplen Herstellungsmethode am häufigsten zum Einsatz. Durch den geringen Größenunterschied der Kationen im LNO, führt das Lithiumdefizit zu einer teilweisen Besetzung von Lithiumplätzen mit Niob-Ionen. Solche Defekte werden als Nb_{Li}^{5+} - oder im folgenden, gemäß der Kröger-Vink-Notation, als $Nb_{Li}^{4\bullet}$ -Defekt bezeichnet. Letztgenannte Notation gibt die Differenz der Ladung zwischen

ersetzendem Ion (Nb^{5+}) und ersetzt (Li^+) an. Dabei steht ein Punkt (\bullet) für positive, ein Apostroph ($'$) für negative überschüssige Ladung. Das zusätzliche Niob würde zu einem starken positiven Ladungsüberschuss führen. Demzufolge müssen Fehlstellen im Kristall integriert werden um Ladungsneutralität zu gewährleisten. Die freien Gitterplätze werden dann je nach fehlendem Ion V'_{Li} oder $V^{5'}_{\text{Nb}}$ genannt. In der Literatur werden hauptsächlich zwei Modelle diskutiert, die eine entsprechende Ladungskompensation gewährleisten könnten:

1. Niob-Fehlstellen Modell [109, 5, 38]

Für fünf $\text{Nb}^{4\bullet}_{\text{Li}}$ -Defekte sind jeweils vier $V^{5'}_{\text{Nb}}$ -Fehlstellen im Kristall:



Es entsteht die folgende Zusammensetzung:

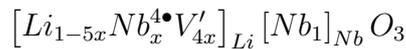


2. Lithium-Fehlstellen Modell [38, 39, 75]

Für einen $\text{Nb}^{4\bullet}_{\text{Li}}$ -Defekt sind jeweils vier V'_{Li} -Fehlstellen im Kristall:



Es entsteht die folgende Zusammensetzung:



Einige experimentelle Arbeiten benötigen zur Erklärung der Ergebnisse kompliziertere Modelle, in denen sowohl Niob- als auch Lithium-Fehlstellen vorkommen [2, 1]. Für die Zwecke dieser Dissertation soll das gängigere Lithium-Fehlstellen Modell zur Anwendung kommen. In CLN existieren 6 % leere Lithium-Gitterplätze, welche durch 1,2 % $\text{Nb}^{4\bullet}_{\text{Li}}$ - und 4,8 % V'_{Li} -Defekte ersetzt werden. Die Lithium-Fehlstellen wirken dabei als Fallenzustände für Löcher, während die Niob-Defekte Elektronen einfangen [157]. Speziell die tiefen Fallenzustände die durch die $\text{Nb}^{4\bullet}_{\text{Li}}$ -Defekte entstehen, sind unerwünscht, da sie die Photoleitfähigkeit verringern. Als direkte Folge wird der photorefraktive Effekt verstärkt, was gerade bei hohen Lichtintensitäten zu optischem Schaden führen kann. Dabei werden beispielsweise Laserstrahlen beim Durchlaufen des Kristalls aufgrund des entstandenen Brechungsindexprofil aufgefächert.

Um die aufwändige Produktion von NSLN zu umgehen und gleichzeitig $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ -Defekte zu vermeiden, kann der Kristall mit Magnesium dotiert werden. Bei Zugabe von Magnesiumoxid (MgO) zur Schmelze, besetzen die Mg^{2+} -Ionen Lithium-Gitterplätze und verdrängen die $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ -Defekte [39]. Für jeden $\text{Mg}_{\text{Li}}^{\bullet}$ -Defekt, entsteht eine zusätzliche V'_{Li} -Fehlstelle [37]. Entsprechend bleibt die Ladungsneutralität gewahrt und es findet keine Elektronendotierung statt. Bei einer Magnesiumkonzentration von $5 \text{ mol}\%$ werden die $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ -Defekte vollständig verdrängt. Damit steigt die Photoleitfähigkeit und Elektronenmobilität im Kristall, während optischer Schaden verhindert wird [24, 25]. Nimmt der Magnesiumanteil weiter zu, werden anschließend Mg^{2+} -Ionen auf Niob-Gitterplätze eingebaut [76, 48]. Damit verschwinden zunehmend V'_{Li} -Fehlstellen aus dem Kristall, da die überschüssige Ladung der $\text{Mg}_{\text{Li}}^{\bullet}$ -Defekte durch $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3'}$ -Defekte kompensiert wird. Neben Magnesium existieren einige andere Ionen zur Prävention gegen optischen Schaden. Eine ausreichende Zugabe von Zink, Indium, Scandium, Hafnium oder Zirconium zur Schmelze hat den selben Effekt wie eine $5 \text{ mol}\%$ -Magnesium-Dotierung. Alle Dotanden haben keinen Einfluss auf die Absorption von Licht im sichtbaren Bereich, allerdings wird die UV-Absorptionskante von 320 nm Richtung 300 nm verschoben [157]. Ein wichtiger Unterschied in Bezug auf die ferroelektrischen Eigenschaften ergibt sich für die Koerzitivfeldstärke. Diese wird durch $5 \text{ mol}\%$ -Magnesium-Dotierung auf fast ein Drittel reduziert und die Wandbewegung während Umschaltprozessen findet gleichförmiger statt [68].

Um die Anregung von freien Ladungsträgern mit Photoenergien unterhalb der Bandlücke zu ermöglichen können LNO-Kristalle mit Übergangsmetallen wie Eisen, Chrom, Kupfer oder Mangan dotiert werden. Hier soll speziell das Eisen betrachtet werden, da es stets als prozessbedingte Verunreinigung von einigen ppm (parts per million) im LNO vorkommt [145, 99]. Eisen tritt in den Valenzen Fe^{2+} und Fe^{3+} auf und besetzt bevorzugt Lithium Plätze im Gitter [39, 123]. $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2\bullet}$ ist ein tiefer Fallenzustand für Elektronen, während $\text{Fe}_{\text{Li}}^{\bullet}$ unter entsprechender thermischer bzw. optischer Anregung als Donator ins Leitungsband dienen kann. Die Anregungsenergien betragen dabei $1,1$ respektive $2,6 \text{ eV}$ [123, 172]. In Kristallen mit Mg-Dotierung von $5 \text{ mol}\%$ oder mehr besetzen Eisen-Ionen zunehmend Niob-Gitterplätze [145, 71]. Hierbei haben $\text{Fe}_{\text{Nb}}^{2'}$ -Defekte einen um zwei Größenordnungen kleineren Einfangquerschnitt

für Photoelektronen als $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2\bullet}$ -Vakanzen [49]. Das stellt einen weiteren Beitrag zur erhöhten Photoleitfähigkeit bei ausreichender Magnesium-Dotierung dar.

2.3.4 Polaronen und Ladungstransport

Der Ladungstransport in LNO-Kristallen findet ohne äußere Anregung, hauptsächlich über Polaronen statt [123, 158]. Polaronen sind fermionische Quasiteilchen die aus einem Ladungsträger und seiner Interaktion mit dem umliegenden Gitter entstehen. Üblicherweise wird die Wechselwirkung von einem Elektron oder einem Loch verursacht. Bei der Bewegung des geladenen Teilchens durch den Kristall wirken repulsive Kräfte auf gleichnamige und attraktive Kräfte auf ungleichnamige Ladungsträger des Gitters. Die induzierte Polarisation ist Namensgeber für das Polaron. Die Quasiteilchen werden nach der Größe des beeinflussten Kristallvolumens unterteilt. Während kleine Polaronen nur die benachbarten Ionen verschieben, verzerren große Polaronen das Gitter über die Reichweite mehrerer Gitterkonstanten. Im Lithiumniobat existieren nur kleine Polaronen. Folgende sind bekannt:

1. **Freie Elektron-Polaronen unter Bildung von Nb'_{Nb}**

Hierbei handelt es sich um ein Elektron, welches an einem regulären Niob-Ion lokalisiert ist. Die optische Absorptionsenergie beträgt 1 eV bzw. einer Wellenlänge von 1240 nm [123, 122].

2. **Gebundene Elektron-Polaronen unter Bildung von $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3\bullet}$**

In diesem Fall ist das Elektron an einem Niob-Ion, das einen Lithium-Gitterplatz besetzt lokalisiert. Zur optischen Anregung wird eine Energie von $1,6\text{ eV}$ (775 nm) benötigt [123, 122].

3. **Bipolaron unter Bildung von $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3\bullet}$ und Nb'_{Nb}**

Zwei Elektronen teilen sich einen Potentialtopf von benachbarten $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3\bullet}$ - und Nb'_{Nb} -Plätzen. Das Maximum der Absorption liegt bei $2,5\text{ eV}$ (496 nm) [122].

4. **Gebundene Loch-Polaronen unter Bildung von V'_{Li} und O^-**

Ein optisches angeregtes Loch lokalisiert sich an einem Sauerstoff-Ion nahe einer Lithium-Fehlstelle. Die benötigte Anregungsenergie beträgt $2,4$ bis $2,6\text{ eV}$ (477 bis 517 nm) [120, 122].

5. Freie Lochpolaronen/Freie Löcher

Durch den Einbau von Dotanden zur Reduktion des optischen Schadens werden zunehmend die V'_{Li} -Fehlstellen aus dem Kristall verdrängt. Entsprechend können die Lochpolaronen nicht mehr lokalisiert werden, es entstehen freie Löcher und tragen mit hoher Mobilität zum Ladungstransport bei. Überschreitet die Magnesium-Dotierung $7 \text{ mol}\%$ lässt sich ein Übergang von Elektronen- zu Lochleitung feststellen [161].

Neben den genannten können auch Polaronen an Verunreinigungen wie Fe_{Li}^\bullet -Fehlstellen existieren. Gerade der große Unterschied im Ionenradius deutet auf die Existenz solcher polaronischen Zustände hin [115].

Kleine Polaronen nehmen durch die starke Lokalisation nicht am konvergenten Ladungstransport teil. Allerdings können sie, mit Hilfe thermischer Energie, von einem Ion zum nächsten „hüpfen“. Die Hoppingfrequenz $p(T)$ des thermisch aktivierten Transports ergibt sich dann nach [27] zu:

$$p(T) = \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) \cdot \begin{cases} 1 & \text{für } b > 1 \text{ mit } E_h = \frac{1}{2}E_p - J \\ \pi^{3/2} \cdot b & \text{für } b \ll 1 \text{ mit } E_h = \frac{1}{2}E_p \end{cases} \quad (2.15)$$

mit $b = \frac{J^2}{\hbar\omega_0 \cdot (E_h k_B T)^{1/2}}$

ω_0 bezeichnet die maximale Frequenz der beteiligten Phononen, E_h die Polaronhoppingenergie und E_p die Polaronbindungsenergie. Die optische Absorptionsenergie ist dabei doppelt so groß wie die Polaronbindungsenergie. Die Größe J stellt das Überlappintegral der Orbitale zweier benachbarter Gitterplätze dar. Im Falle nicht-adiabatischen Hoppings ($b \ll 1$) ist die Wahrscheinlichkeit eines Tunnelprozesses zwischen Ausgangs- und Endposition sehr gering. Im Gegensatz dazu kann bei adiabatischer Anregung ($b > 1$), gepaart mit einem ausreichend großen Überlappintegral, ein Phonon mehrere Tunnelprozesse zwischen zwei Gitterplätzen initiieren. Damit ergibt sich die folgende Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beim Hoppingtransport:

$$\sigma(T) \propto \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) \cdot \begin{cases} T^{-1} & \text{adiabatisch} \\ T^{-3/2} & \text{nicht-adiabatisch} \end{cases} \quad (2.16)$$

Zusätzlich zum polaronischen Transport können bei Raumtemperatur auch Ladungsträger mit Hilfe von Photonen angeregt werden. Hierfür gibt es drei relevante Prozesse:

1. **Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband**

Es entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Die benötigte Energie entspricht der Breite der Bandlücke welche je nach Komposition und Dotierung ca. 4 eV beträgt [112].

2. **Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in Fe^{3+} -Defekte**

Die dominierende Verunreinigung in LNO-Proben ist das Eisen. So kann ein Elektron im Valenzband ein Photon absorbieren und damit ein Fe^{3+} - in ein Fe^{2+} -Ion verwandeln. Die benötigte optische Energie beträgt $3,1\text{ eV}$ [121].

3. **Anregung aus Fe^{2+} -Defekten in das Leitungsband**

Analog zum vorangegangenen Punkt kann ein Fe^{2+} -Ion ein Photon absorbieren und damit ein Elektron in das Leitungsband donieren. Dabei entsteht ein Fe^{3+} -Ion. Das Absorptionsband dieses Prozesses ist mit $1,5$ bis $3,5\text{ eV}$ relativ breit und um $2,6\text{ eV}$ zentriert [123, 121].

Eine Zusammenfassung aller polaronischen und photonischen Beiträge zur Leitfähigkeit und deren Lage innerhalb der Bandlücke findet sich in Abbildung 2.13.

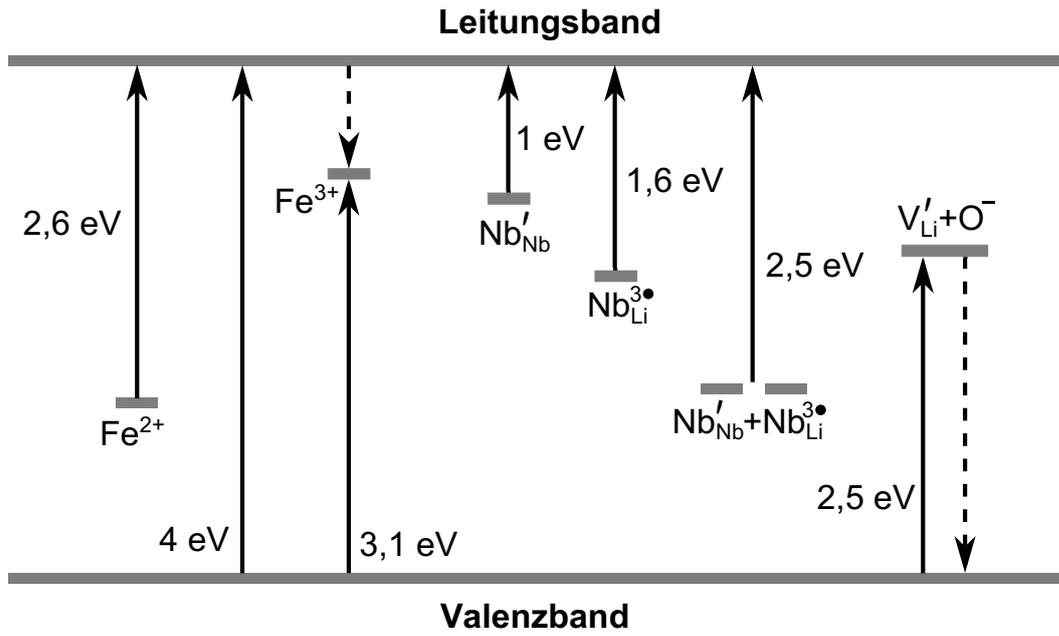


Abbildung 2.13: Zusammenfassung aller photonischen (links) und polaronischen (rechts) Anregungsmöglichkeiten im Lithiumniobat. Adaptiert aus [148].

Kapitel 3

Probenpräparation und Messmethoden

3.1 Probenmaterial und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit finden ausschließlich einkristalline Proben im z-cut Verwendung. Um die zugehörigen Wafer (üblicherweise 3"Ø) unterschiedlicher Dicke auf die geeignete Größe zu bringen, kommt eine Kristallsäge zum Einsatz. Alternativ findet ein Glasschneider Anwendung, welcher durch oberflächliches Anritzen eine Sollbruchstelle erschafft, entlang derer der Kristall anschließend zerbrochen wird. Optimalerweise soll die Größe einzelner Bruchstücke minimal sein, um den Materialverbrauch niedrig zu halten. Dabei muss jedoch die angestrebte Präparation möglich bleiben (siehe Kap. 3.2.2). Entsprechend werden Proben quadratischer Form mit einer Kantenlänge von 5-6 mm hergestellt.

Der überwiegende Teil der verwendeten Proben besteht aus kongruentem, 5 mol% magnesiumdotiertem Lithiumniobat (kurz: 5% Mg:LNO). Wenn in den nachfolgenden Kapiteln nicht explizit darauf hingewiesen wird, handelt es sich immer um 5% Mg:LNO. Produziert wurden die 200 µm dicken Wafer von der Firma Yamaju Ceramics Co., Ltd. aus Japan. Zusätzlich sind einige Messungen an 7% Mg:LNO, sowie 7 mol% kongruentem, magnesiumdotiertem Lithiumtantalat (7% Mg:LTO) entstanden. Die Probendicke der beiden Letztgenannten betrug dabei, im Gegensatz zum 5% Mg:LNO, 500 µm.

Alle Wafer und Bruchstücke befinden sich initial im eindomänen Zustand. Für die Vermessung von Domänenwänden ist es demzufolge notwendig zuerst

einen partiellen Umpolungsprozess an der jeweiligen Probe durchzuführen. Um eine Korrelation zwischen makroskopischen und nanoskopischen Messungen zu ermöglichen, ist eine einfache Wandgeometrie von entscheidendem Vorteil. Im Optimalfall soll während der Umpolung lokal eine Domäne erzeugt werden und somit auch nur eine Domänenwand. Darüber hinaus sollte der Durchmesser der Domäne $100\ \mu\text{m}$ nicht übersteigen, was dem Scanbereich des verwendeten AFMs entspricht (siehe Kap. 3.4).

3.2 Domänenstrukturierung

3.2.1 Polung mit Metallelektroden

Eine recht einfache Methode zur Strukturierung von Domänen in ferroelektrischen Kristallen wird mit Hilfe von metallischen Elektroden realisiert. Deckungsgleiches Aufbringen der Kontakte auf Ober- und Unterseite des Kristalls und anschließendes Anlegen der Koerzitivfeldstärke überführt die Elektrodenstruktur in eine Domänenstruktur. Lithographische Verfahren (z.B. Photolithographie) ermöglichen die oberflächlichen Kontakte beliebig zu gestalten. Industriell findet diese Technik speziell bei der Herstellung des periodisch gepolten Lithiumniobats Anwendung [174]. Während die Erzeugung einer einzelnen Domänenwand mit strukturierten Elektroden sehr leicht umgesetzt werden kann, ist die angestrebte Domänengröße von maximal $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ nur schwer realisierbar. Speziell die Kontaktierung einer solch kleinen Elektrode bereitet Schwierigkeiten.

Eine Alternative zu strukturierten Elektroden bietet das Rasterkraftmikroskop. Hierbei wird eine Probe mit einer großflächigen Rückelektrode ausgestattet. Zwischen Spitze und Rückseite wird eine Spannung äquivalent zur Koerzitivfeldstärke angelegt. Dadurch wird lokal, unter der Spitze ein Umpolungsprozess initiiert [65, 106]. Die Umpolung kann auch dynamisch erfolgen. Dafür wird die Spannung während des Rasterprozesses an- und ausgeschaltet, um die gewünschte Domänenform zu erhalten [144]. Aufgrund der hohen Koerzitivfelder handelsüblicher Ferroelektrika findet diese Methode hauptsächlich im Bereich der Dünnschicht-Anwendung. Für einen 5% Mg:LNO Einkristall ($E_{C,V} = 7,6\ \text{kVmm}^{-1}$ [165]) der Dicke $200\ \mu\text{m}$ ergäbe sich beispielsweise eine

benötigte Spannung von $\approx 1,52kV$.

Um eine Beschädigung der AFM-Elektronik zu vermeiden wurde von einem Hochspannungsexperiment am Rasterkraftmikroskop im Rahmen dieser Arbeit abgesehen. Allerdings lässt sich das Konzept der lokalen Polung mit metallischer Rückelektrode leicht übertragen. In Abb. 3.1 ist ein schematischer Aufbau (a), sowie ein AFM-Bild einer erzeugten Domäne (b) gezeigt. Als Er-

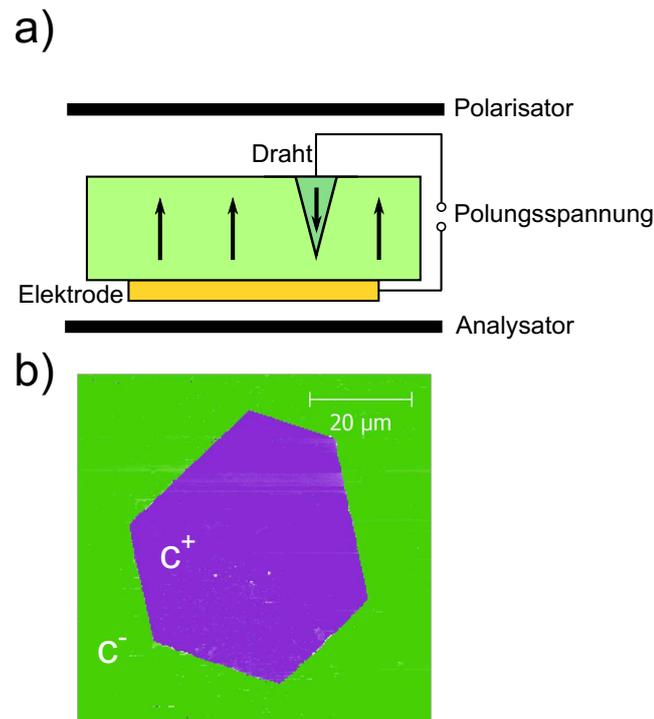


Abbildung 3.1: Domänenstrukturierung mit Draht und Rückelektrode: a) Schematischer Aufbau des Polungsprozesses. Zur Visualisierung der erzeugten Domäne während des Polungsprozesses wird die Probe in einem Polarisationsmikroskop platziert. b) Eine erzeugte Domäne im AFM, gemessen mit PFM.

satz für die Spitze wird auf die Oberseite der Probe ein möglichst schmaler Draht aufgesetzt ($50\ \mu m$ \varnothing). Für das Feld zwischen Rückelektrode und Draht sorgt anschließend ein Hochspannungsverstärker. Zur Überprüfung der Domäneninversion wird die Probe während des Polungsprozesses innerhalb eines Polarisationsmikroskops platziert. Konkret handelt es sich hierbei um ein Axi-vert 135 der Carl Zeiss AG. Die Mikroskopbilder werden auf einen Bildschirm übertragen und können bei Bedarf auch aufgenommen werden. Voraussetzung für die Observierung ist eine durchsichtige, d.h. eine möglichst dünne metal-

liche Rückelektrode. Um sowohl gute elektrische Leitfähigkeit als auch hohe Transparenz zu gewährleisten ist eine Dicke von 10 nm optimal.

3.2.2 Polung mit Flüssigelektroden

Eine Alternative zur Polung mit Metallelektroden stellen die Flüssigelektroden dar. Hierbei wird der Kristall großflächig von beiden Seiten mit destillem Wasser, unter Zusatz von geringen Mengen Natriumchlorid (NaCl), kontaktiert. Um Kurzschlüsse zu vermeiden muss eine geeignete Flüssigzelle verwendet werden (siehe Abb. 3.2). Im genutzten Versuchsaufbau ist die Salz-

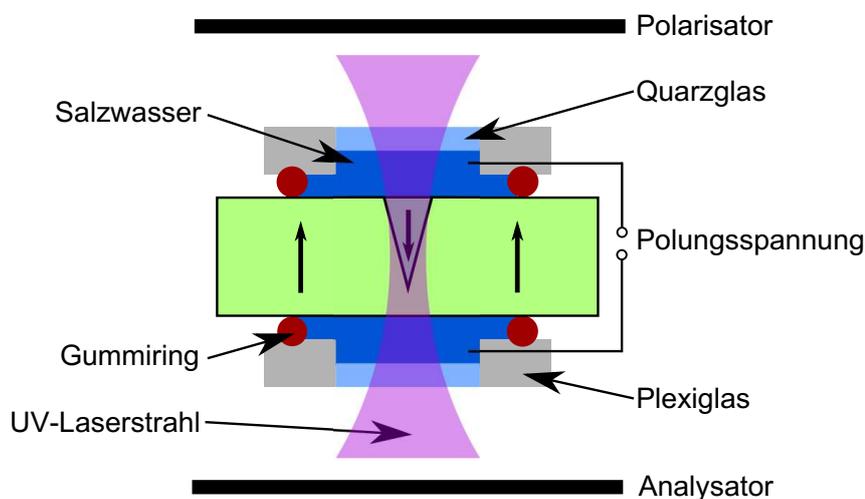


Abbildung 3.2: Domänenstrukturierung mit Flüssigzelle und UV-Unterstützung: Eine Plexiglaskonstruktion presst beidseitig Gummiringe auf die Probe. In diese Ringe wird Salzwasser eingefüllt und über einen Draht kontaktiert. Das eingelassene Quarzglas schafft ein durchsichtiges Fenster für die Polarisationsmikroskopie sowie den UV-Laser.

lösung innerhalb von zwei Gummiringen ($5\text{ mm } \varnothing$, 1 mm Schnurstärke) eingeschlossen. Aus dem Durchmesser der Ringe ergibt sich eine entsprechende Anforderung an die Größe der Probenstücke (siehe Kap. 3.1). Eine zusätzliche Konstruktion aus Plexiglas ist um den Kristall verschraubt und übt Druck auf die Ringe aus, sodass diese wasserdicht auf der Probe und dem Plexiglas aufliegen. Zum Anlegen der Spannung kann ein Draht auf beiden Seiten des Plexiglasses eingesteckt werden. Zusätzlich ist für die Beobachtung der Probe im Polarisationsmikroskop sowie zur Einstrahlung von Laserlicht ein Quarz-

glas zentral auf beiden Seiten der Konstruktion eingelassen.

Durch das Anlegen einer ausreichend großen Spannung zwischen den zwei Flüssigelektroden ist eine Umpolung möglich. Allerdings würde dies zu einer großflächigen, statistischen Nukleation von Domänen an Defektzentren führen. Um die gewünschte Domänenstruktur zu erzielen kann das benötigte Koerzitivfeld mit Hilfe eines Lasers lokal gesenkt werden. Die Bandbreite an validen Wellenlängen für Mg:LNO ist bei dieser Methode recht groß. Jedoch bestehen Unterschiede in benötigter Lichtintensität sowie der anschließenden Anregungsdauer [165, 166]. Im Rahmen der Dissertation wurde ein Helium-Cadmium-Laser des Herstellers Kimmon Koha Co., Ltd. (Modell IK3301R-G) verwendet. Die Emissionswellenlänge liegt bei 325 nm und damit noch oberhalb der Absorptionskante bzw. unterhalb der Bandlücke. Die Ausgangsleistung liegt bei $30,5\text{ mW}$. Der Laserstrahl wird über ein System von Spiegeln in das Axiovert 135 geleitet und durch ein 15x-Objektiv ($NA = 0,3$) auf die Probe fokussiert. Bei dem Objektiv handelt es sich um einen Apochromaten der VEB Carl Zeiss Jena, welcher bei 325 nm Wellenlänge eine ausreichende Transmission zulässt.

Zur Erzeugung einzelner Domänen wird im konkreten Fall ein sequentielles Verfahren angewendet: Zuerst erfolgt eine Fokussierung des Lasers auf die originäre c^- -Seite (auch z^- genannt, analog für c^+ und z^+). Anschließend wird, unter Beobachtung im Polarisationsmikroskop, die Spannung langsam erhöht bis sich ein Domänenkeim bildet. In Folge wird der Laserstrahl blockiert und die Potentialdifferenz weiter vergrößert. Ab einer bestimmten Schwelle fängt der Keim an zu wachsen und kann mit konstanter Spannung auf die gewünschte Größe gebracht werden. Wachstums- und Nukleationsspannung ohne Laserunterstützung sind üblicherweise nur wenige 100 V auseinander. Dementsprechend erfolgt bei zu starker Erhöhung der Potentialdifferenz eine großflächige Umpolung. Speziell an den Rändern der Gummiringe kann es zu Feldüberhöhungen kommen. Diese führen bereits unterhalb der Nukleationsspannung (ohne Laser) zu einer lokalen Inversion der Domänen.

Die Laserintensität hat entscheidenden Einfluss auf die Nukleationsspannung. So beträgt sie bei $5,4\text{ }\mu\text{W}$ nur $\approx 350\text{ V}$ und erhöht sich für $0,1\text{ }\mu\text{W}$ auf $\approx 850\text{ V}$. Außerdem steigt mit hoher Lichtintensität die Wahrscheinlichkeit eine weitere Domäne im Zentrum der strukturierten Domäne zu erzeugen. In Abbildung 3.3 ist eine Reihe von Domänen gezeigt. Auf einer einzelnen Probe wurden

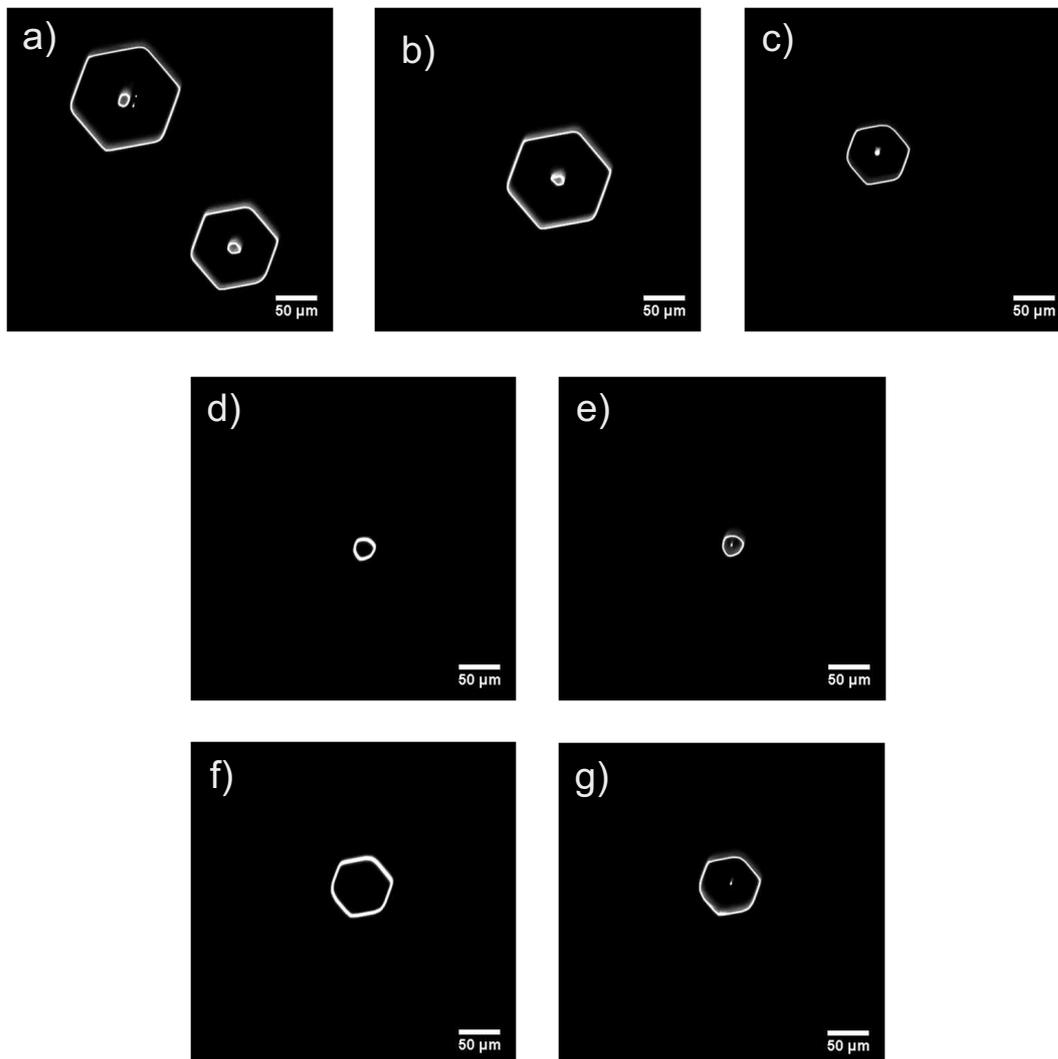


Abbildung 3.3: Polung bei verschiedenen Laserintensitäten mit 325 nm. Für Leistungen oberhalb von $0,5 \mu W$ ergeben sich zusätzliche durchgängige Nuklei innerhalb der gepolten Domäne: a) $5,4 \mu W$ (links oben) bzw. $3,7 \mu W$ (rechts unten), b) $1,7 \mu W$ und c) $0,9 \mu W$. Unterhalb dieser Schwelle werden trotzdem innere Strukturen in Domänen erzeugt, allerdings penetrieren sie den Kristall nicht vollständig. In d, e) $0,5 \mu W$ und f, g) $0,1 \mu W$ sind jeweils Ober- und Unterseite der gleichen Domäne gezeigt.

mit Hilfe des Lasers mehrere Domänen bei verschiedenen Intensitäten erzeugt und anschließend mit einer konstanten Spannung vergrößert. Zur experimentellen Überprüfung fand die CSHG-Mikroskopie Anwendung. Leistungen oberhalb von $0,5 \mu W$ generieren zusätzliche Domänen. Allerdings werden auch bei niedrigeren Intensitäten extra Domänen generiert. Diese sind jedoch oftmals spike-domains und tragen somit nicht zum Ladungstransport bei (siehe Kapitel 2.1.3). Möglichst kurzes Anlegen der Nukleationsspannung während der Laserexposition kann zu einer Verkleinerung oder sogar einer vollständigen Vermeidung zusätzlicher Domänen führen.

Eine exakte theoretische Erklärung der lasergestützten Polung steht noch aus. Für Wellenlängen oberhalb der Absorptionskante wird der lichtinduzierten Umladung von $Mg_{Nb}^{3\bullet}$ ein entscheidender Einfluss zugeschrieben. Zusätzlich verringert sich dadurch die Lokalisierung von Domänenwänden an Defekten, wodurch der Polungsprozess gleichförmiger abläuft [165]. Bei Photonenenergien größer der Bandlücke findet eine starke Absorption innerhalb des Kristalls statt. Die erhöhte Leitfähigkeit auf der lichtzugewandten Seite erzeugt eine vergrößerte elektrische Feldstärke an der lichtabgewandten Seite und unterstützt somit die Nukleation.

Eine ausführlichere Beschreibung der UV-gestützten Domäneninversion findet sich in den Arbeiten von Wengler [165, 166] und Haußmann [61, 62, 64].

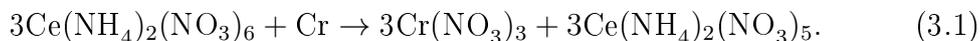
3.3 Makroskopische Leitfähigkeit

Für makroskopische Leitfähigkeitsmessungen an Domänenwänden werden auf die Unter- und Oberseite der Probe großflächige Elektroden aus Chrom aufgebracht. Um die Vergleichbarkeit zu erhalten, besitzen alle Elektroden eine Dicke von $\approx 10 \text{ nm}$. Die Aufbringung der Kontakte erfolgt mit Hilfe einer Verdampfungsanlage unter Hochvakuum-Bedingungen ($p < 10^{-6} \text{ mbar}$). Dabei misst ein Schwingquarz, der neben der Probe in der Vakuumkammer angebracht ist, die Schichtdicke.

Zum Anlegen der Spannung zwischen den zwei Elektroden wird ein Keithley 6517b Elektrometer der Firma Tectronix, Inc. verwendet. Mit diesem Gerät kann eine Potentialdifferenz bis zu 1000 V erzeugt werden, bei Strömen von maximal $0,2 \text{ mA}$. Es ist speziell für die Vermessung extrem kleiner Ströme, re-

spektive großer Widerstände, ausgelegt. Von Herstellerseite ist eine Empfindlichkeit von 1 fA angegeben, die jedoch während der Experimente nicht erreicht werden konnte. Ohne zusätzliche Abschirmaufbauten beträgt das Rauschlevel wenige pA . Für die meisten Untersuchungen sind die Proben in einem Kryostaten der Firma Oxford Instruments platziert, der primär als Faradayscher Käfig fungiert und das Rauschen auf 100 fA reduziert. Zusätzlich kann die Kammer des Kryostats mit Schutzgas (im konkreten Fall Helium) geflutet werden. Das Edelgas ist ein effektiver Schutz gegen Überschläge bei höheren Spannungen. Zur Kontaktierung der aufgedampften Metallelektrode wird die Spitze eines dünnen Drahtes auf der Oberfläche der Probe platziert und mit Silberleitlack angeklebt. Die Drähte sind über ein Kabel mit dem Elektrometer verbunden.

Grundsätzlich soll im Anschluss an die makroskopischen Messungen eine AFM-Untersuchung der Domänen erfolgen. Sowohl für PFM- als auch cAFM-Versuche erweisen sich die Elektroden dabei als hinderlich. Eine Möglichkeit die Kontakte zu entfernen ohne das Lithiumniobat anzugreifen bietet eine Lösung aus Perchlorsäure (HClO_4) und Ammoniumcennitrat ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$) [67]. Es findet die folgende Reaktion statt:



Dabei reduziert sich die Oxidationsstufe des Cers von IV auf III, während gleichzeitig das Chrom zu Chrom(III) oxidiert wird. Das entstehende Chromnitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) lagert sich als wasserlöslicher schwarzer Film auf der Elektrode ab. Für das Ablösen der Kontakte erwies sich ein Mischungsverhältnis von $10,9\text{ mol}\%$ Ammoniumcennitrat mit $4,25\text{ mol}\%$ Perchlorsäure und $84,85\text{ mol}\%$ Wasser (H_2O) als äußerst effektiv. Die Ätzrate der Lösung beträgt bei Raumtemperatur $\approx 1\text{ nm s}^{-1}$ und lässt die Oberfläche des Lithiumniobatkristalls rückstandslos zurück.

3.4 Rasterkraftmikroskopie

Für die AFM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde das Smart SPM 1000 der Firma Aist-NT, Inc. verwendet. Zum Rastern wird der Scantisch mit der Probe unterhalb der Spitze bewegt. Der größtmögliche Scanbereich beträgt $100 \times 100 \times 15\ \mu\text{m}^3$. Die Justierung der Photodiode im Vergleich zur Spitze

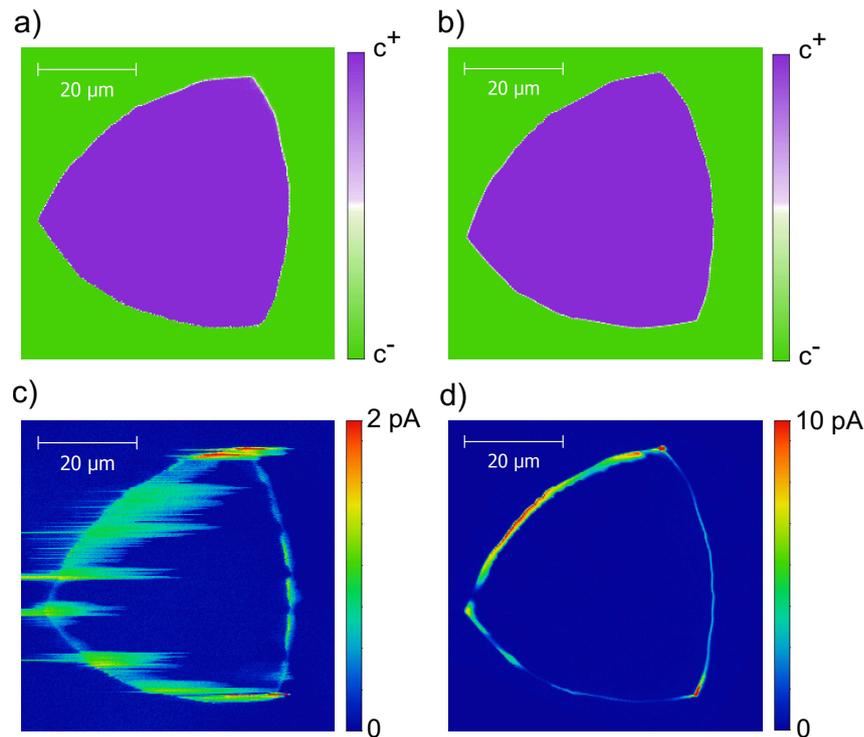


Abbildung 3.4: Vergleich von beschichteten (a, c) und Voll-Platin-Spitzen (b, d): Für PFM-Untersuchungen (a, b) sind keine signifikanten Unterschiede in der Abbildung zu erkennen. Die cAFM-Aufnahmen (c, d) sind im Fall der beschichteten Spitzen stark ausgeschmiert. Zusätzlich ist der Strom, trotz ähnlichen Auflagedrucks, gegenüber den Voll-Platin-Spitzen deutlich reduziert.

nimmt die Software automatisch vor. Für die Topographie-, PFM- und cAFM-Messungen kamen zwei verschiedenen Spitzentypen zum Einsatz:

- ElectriCont-G-Spitzen der Firma Budget-Sensors: Silizium Spitze mit Platinbeschichtung, Radius $< 25 \text{ nm}$, mittlere Federkonstante $0,2 \text{ Nm}^{-1}$, mittlere Resonanzfrequenz 13 kHz
- RMN-25PT300B-Spitzen der Firma Bruker: Voll-Platin-Spitze, Radius $< 20 \text{ nm}$, mittlere Federkonstante 18 Nm^{-1} , mittlere Resonanzfrequenz 20 kHz

Bei den PFM-Untersuchungen kamen beide Spitzentypen zum Einsatz. Dabei zeigte sich kein signifikanter Unterschied in den Messungen heraus (siehe Abb. 3.4a, b). Aufgrund des höheren Preises der Voll-Platin-Spitzen wurden die ElectriCont-G bevorzugt verwendet. Die PFM-Amplitude der elektrischen

Anregung betrug 4V (Spitze-Spitze). Üblicherweise wurde nahe einer Resonanzfrequenz zwischen 200 und 300 kHz gemessen.

Um eine möglichst hohe Genauigkeit der cAFM-Messungen zu garantieren, befindet sich im Smart SPM 1000 ein Stromverstärker, der von 1 mA bis 100 fA Ströme detektieren kann. Die angelegten Spannungen zwischen Spitze und Probenunterseite rangieren dabei im Bereich $\pm 10 V$. Speziell für hohe Ströme zeigt sich ein Ausschmiereffekt entlang der Domänenwand. Dieser ist für die Voll-Platin-Spitzen deutlich reduziert (siehe Abb. 3.4c,d). Darüber hinaus sind die gemessenen Ströme der Voll-Platin-Spitzen gegenüber den beschichteten bei ähnlichem Auflagedruck erhöht.

3.5 Cherenkov SHG-Mikroskopie

3.5.1 Experimenteller Aufbau

Zur Durchführung der Cherenkov SHG-Experimente wird ein konfokaler Mikroskopaufbau (Leica SP5 MP) verwendet, wie er auch in [77] beschrieben ist. Die optische Anregung im Kristall erzeugt ein durchstimmbarer, gepulster Titan:Saphir-Laser (Mai Tai BB von Spectra Physics). Dieser erzeugt linear polarisierte Pulse mit einer Pulslänge von 100 fs bei einer Repetitionsrate von 80 MHz sowie einer Pulsenergie von bis zu 13 nJ . Dabei sind Wellenlängen zwischen 780 und 990 nm möglich. Die Untersuchung der Proben findet bei einer Wellenlänge von 990 nm statt. Ein Galvanometer-Scanner lenkt den Strahl in ein 40x Immersionsobjektiv mit einer numerischen Apertur von 1,25, welches den Strahl anschließend auf die Probe fokussiert. Das verwendete Immersionsöl 518F der Firma Carl Zeiss hat einen Brechungsindex von 1,518 bei 990 nm . Die hohe Lichtintensität in der Probe erzeugt SHG-Licht, welches in Rückreflektion über einen dichroitischen Spiegel zum Photomultiplier gelenkt wird. Neben der SHG wird auch der fundamentale Strahl zum Photomultiplier reflektiert. Um das zu verhindern befindet sich vor letztgenanntem ein Fluoreszenzfilter (F75-680, Semrock). Der gesamte Messaufbau ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt.

Der Messaufbau erlaubt sowohl 2D als auch 3D Abbildungen von Domänenwänden. Für einen festen Abstand zwischen Probe und Objektiv bewegt der

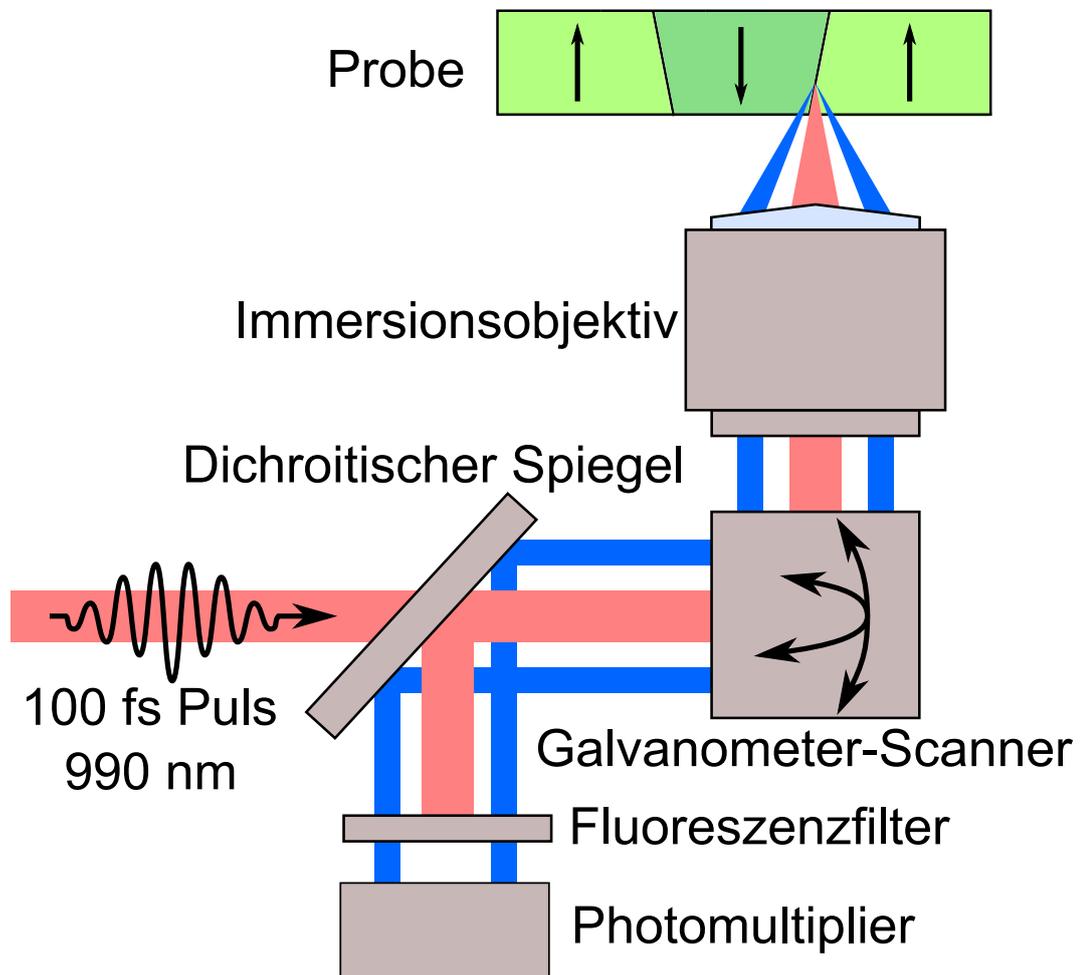


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der CSHG-Messungen: Ein Titan:Saphir Laser emittiert fs -Pulse, welche über einen Galvanometer-Scanner in das Immersionsobjektiv eines konfokalen Mikroskops geleitet werden. Dieses fokussiert das Licht in die Probe, wodurch entlang der ferroelektrischen DW SHG-Wellen emittiert werden. Durch Reflexion an einem dichroitischen Spiegel gelangt das generierte Licht in den Photomultiplier. Der fundamentale Strahl wird mit Hilfe eines Fluoreszenzfilters vor dem Photomultiplier geblockt.

Galvanometer-Scanner den Laserstrahl über die Probe. Bei einer Bildrate von 0,5 bis 2 Hz werden 1024×1024 Pixel aufgenommen. Um einen Stapel von Schnittbildern zu erzeugen, wird nach jeder Aufnahme der Fokus des Mikroskops entlang der z -Achse verschoben und im Anschluss ein weiteres Bild aufgenommen. Die laterale Auflösung hängt von der Anzahl der aufgenommenen 2D-Bilder ab. Für statische Aufnahmen ohne externes elektrisches Feld werden ≈ 200 Ebenen innerhalb des Kristalls aufgenommen. Für dynamische Prozesse unter Einfluss von E-Feldern bestehen die 3D-Bilder aus 16 Ebenen innerhalb der Probe.

Der ferroelektrische Kristall ist oberhalb des Objektivs auf einem Deckglas aufgebracht. Zwischen den beiden befindet sich das Immersionsöl. Aufgrund der geringen Brennweite des Objektivs ist das Deckglas nur $50 \mu m$ dick, da der Kristall sonst nicht vollständig durchdrungen werden kann. Für eine komplette 3D-Abbildung darf der Kristall eine Dicke von $200 \mu m$ nicht überschreiten. Feine Verunreinigungen, wie Staubkörner, zwischen Deckglas und Probe können einen zusätzlichen Abstand zum Objektiv erzeugen, welcher eine vollständige Abbildung der Probe verhindert.

Um ein elektrisches Feld an die Probe anzulegen, wird ein ähnlicher Aufbau verwendet, wie in Kapitel 3.3 beschrieben. Durch die Kontaktierung ist es möglich, die Bewegung der Domänenwände unter angelegter Spannung zu beobachten und gleichzeitig den Strom durch die DW zu messen. Während die aufgedampften Elektroden ausreichende Transparenz für fundamentales und SHG-Licht besitzen, ist der Silberleitlack auf diesen Wellenlängen nicht durchlässig. Entsprechend wird bei der Präparation auf möglichst kleine Kontaktstellen geachtet. Eine zusätzliche Problematik ergibt sich bei der Kontaktierung der Probenunterseite, da selbige möglichst flach auf dem Deckglas aufliegen muss. Zu diesem Zweck wird der Metallkontakt bis zum Rand des Kristalls aufgedampft. Anschließend wird ein dickflüssiger Tropfen Silberleitlack neben der Probe auf dem Deckglas platziert, sodass dieser die Probe nur leicht berührt. Somit entsteht ein leitfähiger Kontakt sowie eine flache Auflage auf dem Deckglas.

3.5.2 Visualisierung der Daten

Für einen festen Abstand zwischen Objektiv und Probe entsteht ein zweidimensionales Bild. Die Domänenwand erscheint üblicherweise hell, während der umliegende Kristall dunkel ist (Abb. 3.6a). Um die Domänenwand dreidimensional darzustellen, werden mehrere Ebenen entlang der z-Achse aufgenommen und anschließend mit dem entsprechenden Abstand übereinandergelegt (siehe Abb. 3.6b). Zur Illustration der kompletten Oberfläche der DW findet eine Interpolation zwischen den Ebenen statt. Neben der reinen Form der Domänenwände kann zusätzlich auch noch zwischen h2h- und t2t-Konfiguration unterschieden werden. Darüber hinaus ist die Bestimmung lokaler Neigungswinkel möglich [77, 51]. Positive Neigungswinkel zeigen h2h-Abschnitte an, während negative Inklinationen t2t-Konfiguration bedeuten. Die Genauigkeit bei dieser Methode ist durch die Anzahl der gemessenen Ebenen innerhalb des Kristalls limitiert.

Da bei der 3D-Darstellung in Abb. 3.6b immer nur ein Teil der Information sichtbar ist, werden im Rahmen dieser Arbeit auch andere Veranschaulichungen verwendet. Bezüglich der Leitfähigkeit ist es vorteilhaft, die Domänenwand als 2D-Objekt in Polarkoordinaten zu betrachten (Abb. 3.6c). Hieraus kann z.B. ein Widerstandsnetzwerk für theoretische Berechnungen zur Leitfähigkeit der vermessenen DW generiert werden [169]. Jedoch geht bei dieser Darstellungsart die Information über die Form der Wand verloren. Eine vollständige Visualisierung ohne Informationsverlust ist in Abb. 3.6d gezeigt. Dabei wird der dreidimensionale Datensatz in die x-y-Ebene projiziert. Zusätzlich erfolgt eine lineare Reduktion der x und y Koordinaten in Abhängigkeit von z. Dadurch entsteht der optische Eindruck des Blicks in eine Röhre.

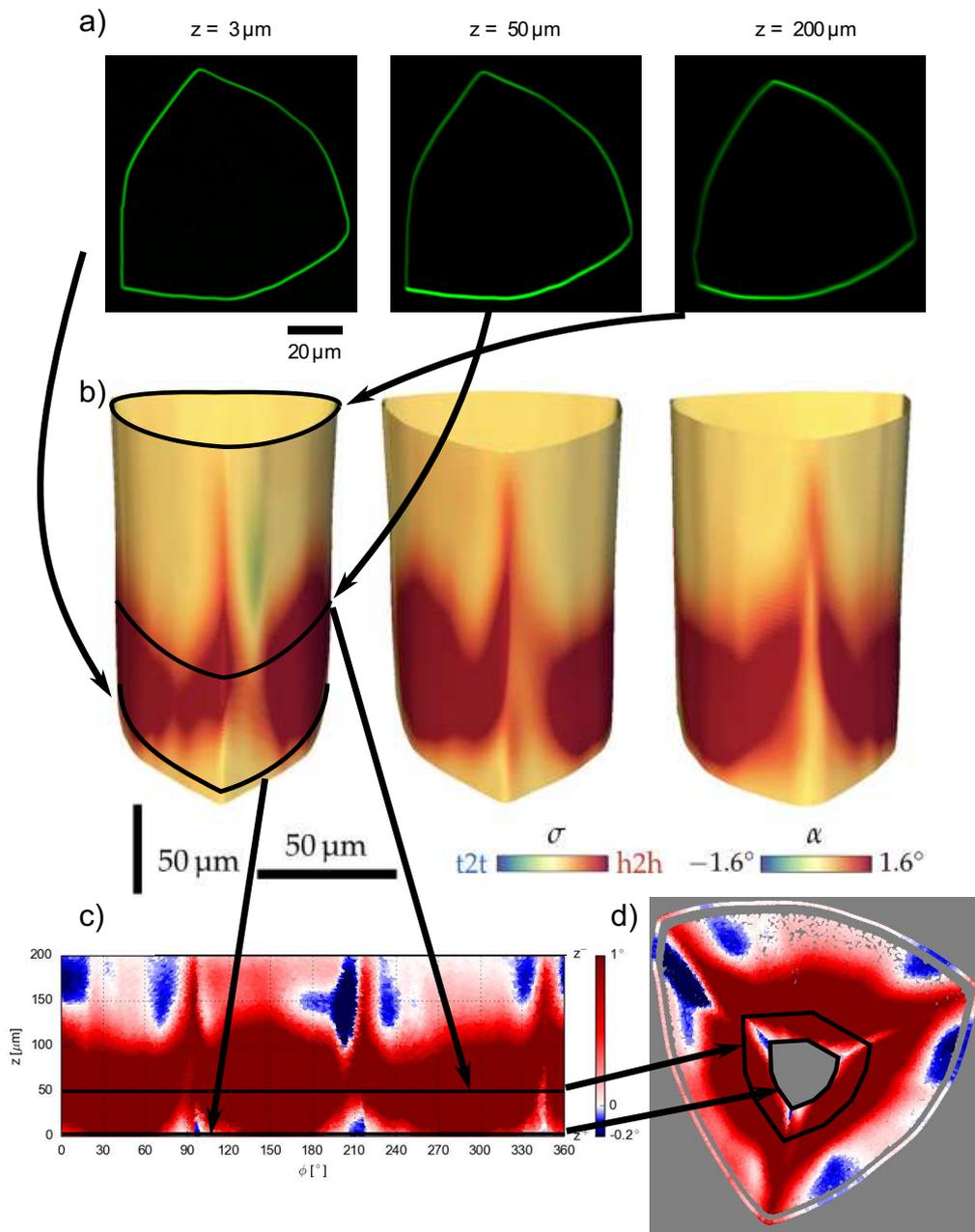


Abbildung 3.6: Auswertung der CSHG Messungen: a) 2D-Scans einer Domänenwand für unterschiedliche Fokusebenen; b) Zusammensetzung der einzelnen Ebenen mit Auswertung der t2t- bzw. h2h-Konfiguration und lokalen Neigungswinkeln; c) Darstellung in den Polarkoordinaten mit Azimutwinkel ϕ und z ; d) Projektion des 3D Datensatzes in die x-y-Ebene. Dabei erfolgt in Abhängigkeit von z eine lineare Reduktion der x- und y-Koordinaten. Aus dem Supplement von [51].

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung leitfähiger Domänenwände I

Ströme an Domänenwänden in Lithiumniobat-Kristallen sind üblicherweise ohne externe Anregung wie z.B. UV Beleuchtung nicht detektierbar. Dieser Umstand wird der Barriere am LNO-Elektroden-Interface zugeschrieben [126, 148, 124, 125]. Durch Anlegen einiger 100 V an einkristalline 5% Mg:LNO-Proben konnte ohne externe Anregung eine erhöhte Leitfähigkeit der DWs erzeugt werden [50]. In diesem Abschnitt soll eine Systematisierung des Prozesses sowie eine mikroskopische Erklärung für die erhöhten Leitfähigkeiten der Domänenwände vorgestellt werden. Alle Ergebnisse beziehen sich auf DWs in 5% Mg:LNO, welche durch einen UV-unterstützten Polungsprozess entstanden und mit Chrom-Elektroden kontaktiert sind. Die vorgestellten Resultate sind größtenteils in [51] enthalten.

4.1.1 „Enhancement“-Prozedur

Zur Erzeugung einer hochleitfähigen Domänenwand kommt die sogenannte „Enhancement“-Prozedur zur Anwendung. Hierfür wird eine gepolte Domäne mit makroskopischen Chrom-Elektroden versehen, in den Kryostaten eingebracht und mit dem Elektrometer verbunden (siehe Kapitel 3.3). Dabei ist der Massekontakt mit der z^+ -Seite verbunden, während das Potential an der z^- -Elektrode anliegt. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Kontakten wird in 10 V Schritten erhöht und gleichzeitig der Strom gemessen. In Abb. 4.1a ist dieser Prozess für zwei repräsentative Proben logarithmisch dargestellt.

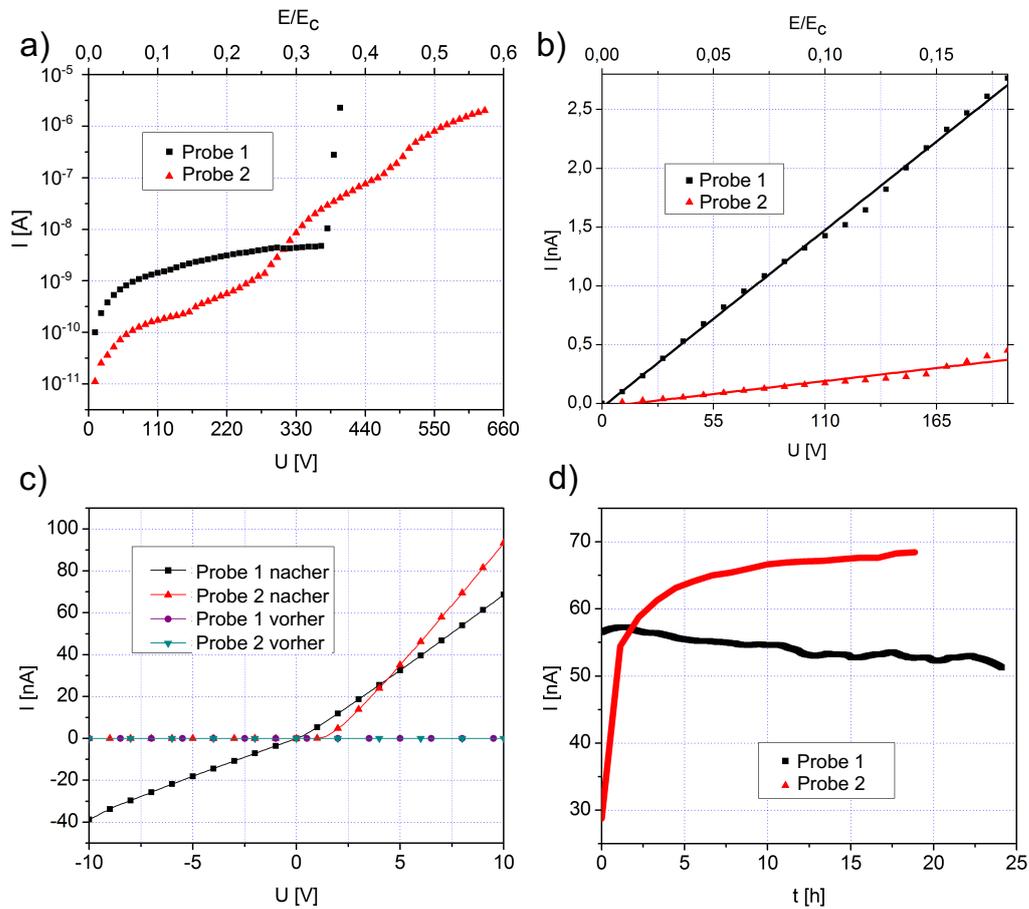


Abbildung 4.1: „Enhancement“-Prozedur: a) Anlegen einer Spannungsrampe bis $\approx 10 \mu\text{A}$ Strom erreicht werden. b) Bis ca. 200 V ergibt sich ein linearer Zusammenhang, später folgt ein nichtlineares Regime. c) Referenzmessungen nach der Hochspannungsbehandlung zeigen eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit im Vergleich zu den vorangegangenen. Die beiden Proben weisen dabei stark unterschiedliche Leitfähigkeitscharakteristika auf. Probe 1 zeigt bidirektionalen Transport mit einem Knick bei 0 V, während Probe 2 nur bei positiven Spannungen messbaren Strom transportiert. d) Stabilitätsmessungen direkt (Probe 2) bzw. zwei Tage nach der „Enhancement“-Prozedur (Probe 1). Der Strom ist im Rahmen einiger Stunden etwa stabil. Aus [51].

Anfänglich zeigt sich für beide ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung (siehe auch Abb. 4.1b). Es folgt ein nichtlineares Regime. Dieses kann für verschiedene Proben stark unterschiedliche Verläufe haben (siehe Abb. 4.1a). Unabhängig vom Zusammenhang zwischen Spannung und Strom hat sich als eine Faustregel etabliert, den Strom auf maximal $10 \mu A$ anwachsen zu lassen. Zusätzlich sollte die Koerzitivfeldstärke nicht überschritten werden. Im Anschluss an die „Enhancement“-Prozedur erfolgt eine Leitfähigkeitsmessung für kleine Spannungen von -10 bis $10 V$. Ein Vergleich mit der im Vorfeld aufgenommenen Referenz zeigt eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit für beide Proben (Abb. 4.1c). Bei $10 V$ weisen die zwei Kristalle direkt im Anschluss an die Polung einen Strom unterhalb der Rauschgrenze, d.h. $< 100 fA$ auf. Durch die Hochspannungsbehandlung erhöht sich der gemessene Strom auf 70 bzw. $90 nA$. Das entspricht einer Vergrößerung der Leitfähigkeit um 4-5 Größenordnungen. Zusätzlich entstehen unterschiedliche Leitungscharakteristika für die beiden Proben. Probe 1 zeigt einen linearen, bidirektionalen Ladungstransport mit einem Knick bei $0 V$. Probe 2 hingegen zeichnet sich durch einen unidirektionalen Transport aus, bei dem kein messbarer Strom für negative Spannungen fließt.

Abbildung 4.1d zeigt eine Langzeitmessung der beiden Proben bei $10V$ im Anschluss an die „Enhancement“-Prozedur. Probe 2 wurde direkt im Anschluss untersucht. Der gemessene Strom unterliegt anfangs noch starken Schwankungen. Nach einigen Stunden stabilisiert er sich jedoch und bleibt dann über die Dauer von Stunden relativ konstant. Die Strommessung von Probe 1 erfolgte zwei Tage nach der Hochspannungsbehandlung und auch hier zeigt sich ein in etwa gleich bleibender Strom über die Dauer von mehreren Stunden.

4.1.2 Ursprung der erhöhten Leitfähigkeit

Um den Ursprung der erhöhten Leitfähigkeit zu ergründen, bedarf es eines breiteren Repertoires an Messmethoden. Hierzu werden PFM, cAFM und CSHG-Mikroskopie komplementär vor und nach der „Enhancement“-Prozedur angewendet. In Abbildung 4.2 ist ein komplettes Set solcher Messungen dargestellt.

Bereits in den Bildern der PFM-Messungen zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Während die Domäne vor der Hochspannungsbehandlung die typische

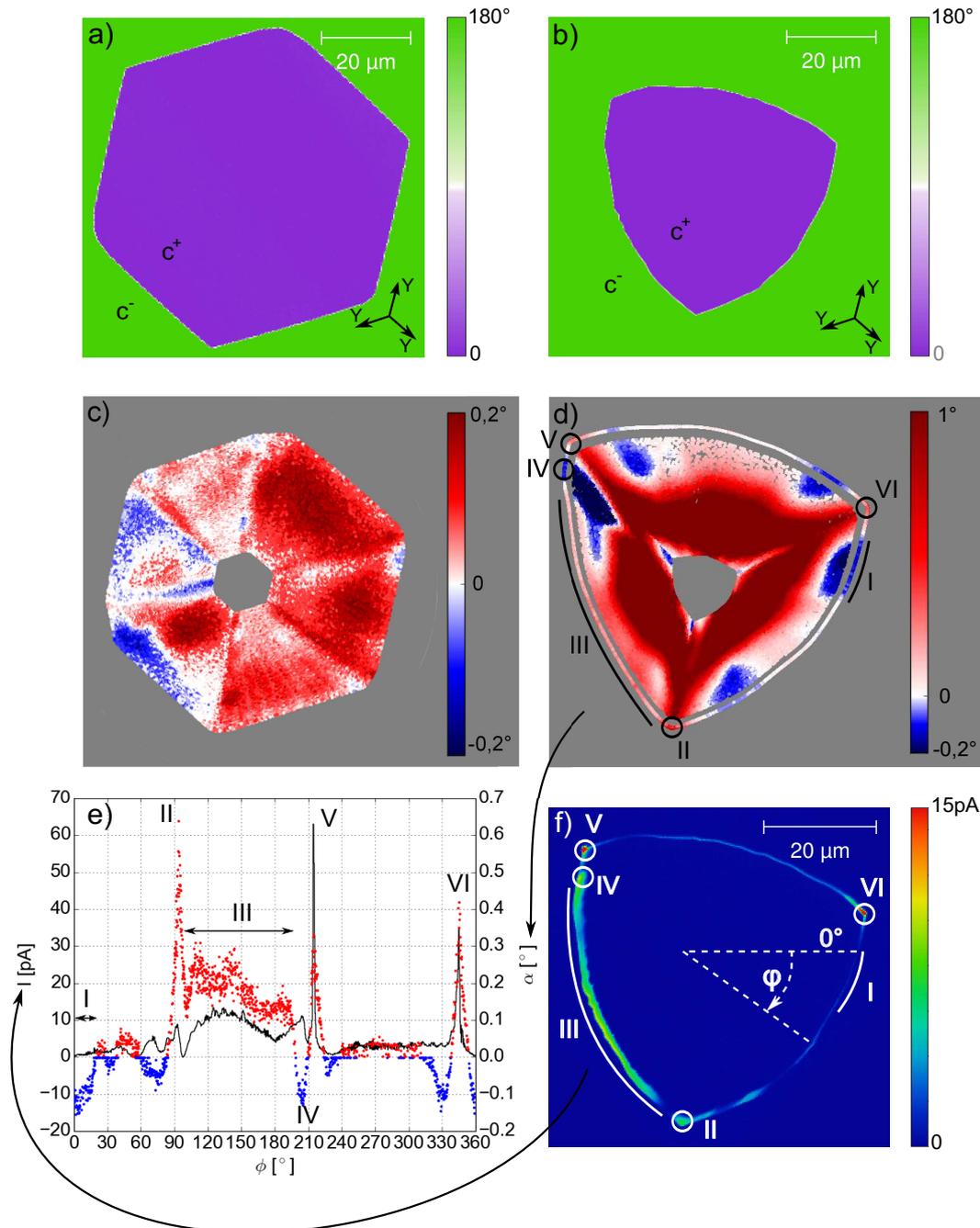


Abbildung 4.2: AFM- und CSHG-Messungen zur „Enhancement“-Prozedur: a) PFM vorher und b) nachher. Eine starke Änderung in Form und Größe der Domäne ist zu sehen. c) CSHG-Messung vorher und d) nachher. Durch die Hochspannungsbehandlung erhöht sich der h2h-Anteil sowie dessen Neigung auf bis zu 6° . Die Farbskala geht aus Kontrastgründen nur bis zu $\alpha = 1^\circ$. e) Korrelation zwischen dem im cAFM gemessenen Strom (schwarz) und der oberflächennahen Inklination α (farbig). f) cAFM nach der „Enhancement“-Prozedur bei einer Spannung von 10 V . Die Farbskala geht aus Kontrastgründen nur bis 15 pA . Aus [51].

hexagonale Form aufweist (Abb. 4.2a), ist sie danach dreieckig mit abgerundeten Seiten (Abb. 4.2b). Neben der deutlichen Verformung ist die Domäne stark geschrumpft. In Anbetracht der Richtung des angelegten Feldes ist dieser Umstand nicht verwunderlich. Allerdings ist eine Verkleinerung der Oberfläche um $\approx 42,8\%$ von 3649 auf $1890 \mu\text{m}^2$, bei einem E-Feld kleiner als 60% des Koerzitivfeldes, beachtlich. Die Deformation des Hexagons lässt sich mit Hilfe der Kristallstruktur des Lithiumniobats erklären [136]. Ecken, an denen die kristallographischen $-y$ -Achsen aufeinander treffen ($-Y$ -Ecken), weisen eine deutlich erhöhte Mobilität gegenüber den restlichen drei Eckpunkten auf ($+Y$ -Ecken). Dementsprechend bewegen sie sich unter Einfluss des elektrischen Feldes stärker und die Domänenstruktur wird verzerrt.

Ein Vergleich der PFM-Untersuchungen mit den cAFM-Ergebnissen (Abb. 4.2f) zeigt eine starke Lokalisation des Stromes entlang der Domänenwand. Das gezeigte Bild ist bei einer Spannung von 10 V zwischen Spitze und Probe entstanden. In den Ecken (II, V, VI) ist der Strom besonders hoch und erreicht Größen von bis zu 60 pA . Um eine feinere Farbabstufung in der Abbildung zu erhalten, ist die Farbskala auf 15 pA begrenzt. Vor der „Enhancement“-Prozedur konnte mit dem Rasterkraftmikroskop kein Strom oberhalb der Rauschgrenze von 100 fA detektiert werden. Auf ein Bild dieser Messung wird aufgrund des niedrigen Informationsgehalts verzichtet. Die Steigerung des Stroms der Probe ist dementsprechend alleine auf eine vergrößerte Leitfähigkeit der DW zurückzuführen.

Die veränderte Geometrie an der Oberfläche legt die Vermutung nahe, dass auch innerhalb des Kristalls eine Verschiebung der Domänenwand stattfindet. Deswegen wurde die Probe vor und nach der „Enhancement“-Prozedur mit Cherenkov-SHG-Mikroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser beiden Messungen sind in Abb. 4.2c und d zu sehen. Vor der Hochspannungsbehandlung ist die Domänenwand im Vergleich zur z -Achse nur leicht geneigt ($\pm 0,2^\circ$). Die Größenordnung der Winkel α sowie die überwiegend vorherrschende h2h-Konfiguration (rot) befinden sich in guter Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Resultaten [126, 77]. Neben den h2h-Anteilen existieren allerdings auch Bereiche mit negativen Neigungswinkeln (blau) oder ungeladene Wandteile (weiß). Durch die „Enhancement“-Prozedur ergibt sich eine starke Veränderung der lokalen Neigungswinkel α (Abb. 4.2d). Der Anteil der h2h-Partitionen

ist zu Ungunsten der ungeladenen und t2t-Abschnitte erhöht. Dabei vergrößern sich zusätzlich die lokalen Neigungen auf bis zu 6° . Um einen gut sichtbaren Kontrast zu garantieren, ist die Skala in Abb. 4.2d auf 1° begrenzt. Besonders in den verbleibenden drei Ecken sowie in der Mitte der Probe befinden sich ausgesprochen hohe Neigungswinkel. Insgesamt erscheint die Verteilung der Winkel strukturierter. Ungeladene und t2t-Wände kommen hauptsächlich nahe der Oberflächen vor. Auf der z^+ -Seite sind solche Bereiche direkt an den Ecken zu finden, während sie an der z^- -Oberfläche jeweils rechts und links der Ecken auftreten.

Die oberflächennahe Inklination der z^- -Seite (abgesetzter Teil in Abb. 4.2d) weist eine hohe Übereinstimmung mit der cAFM-Messung auf. Beide Messgrößen sind in Abb. 4.2e gegeneinander aufgetragen. Eine große positive Inklination scheint eine gute Leitfähigkeit zu erzeugen. Das ist besonders gut für die markierten Bereiche III, V und VI zu sehen. Allerdings weist II den höchsten Neigungswinkel auf und leitet verhältnismäßig schlecht. Für die t2t-Anteile gestaltet sich eine Aussage deutlich schwerer. Ein Vergleich der Positionen I und IV zeigt beispielsweise ähnliche Neigungswinkel, jedoch stark unterschiedliche Ströme. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die oberflächennahen Neigungswinkel einen starken Einfluss auf den gemessenen Strom haben, allerdings keine vollständige Erklärung aller Leitfähigkeitscharakteristika zulassen.

Um ein besseres Verständnis für die Winkelverteilung entlang der z -Achse zu erhalten, wurden die CSHG-Daten vor bzw. nach der Hochspannungsbehandlung in Polarkoordinaten aufgetragen (Abb. 4.3a und b). Zusätzlich sind in Abb. 4.3c und d jeweils vier Schnitte entlang der z -Achse gezeigt. Vor der „Enhancement“-Prozedur ist die Neigungsverteilung für spezifische Azimutwinkel ϕ entlang der z -Achse äußerst homogen. Das zeigt sich z.B. für $\phi = 30, 220, 255^\circ$. Allerdings existieren auch einige Bereiche bei denen t2t- in h2h-Konfiguration übergeht oder umgekehrt (siehe $\phi = 120^\circ$). Nach der Hochspannungsbehandlung ist die Homogenität entlang der z -Achse deutlich reduziert. Es existieren nur noch sehr wenige Bereiche mit nahezu gleichbleibenden Winkeln, wie bei $\phi = 95^\circ$. Für $z < 100 \mu m$ weist die DW bevorzugt h2h-Konfiguration mit sehr hohen Winkeln auf. Oberhalb dieser Grenze sind auch größere ungeladene und t2t-Bereiche zu finden. Entsprechend existieren Bereiche, die von starker zu Neigung wechseln ($\phi = 45^\circ$) oder von h2h- zu t2t-

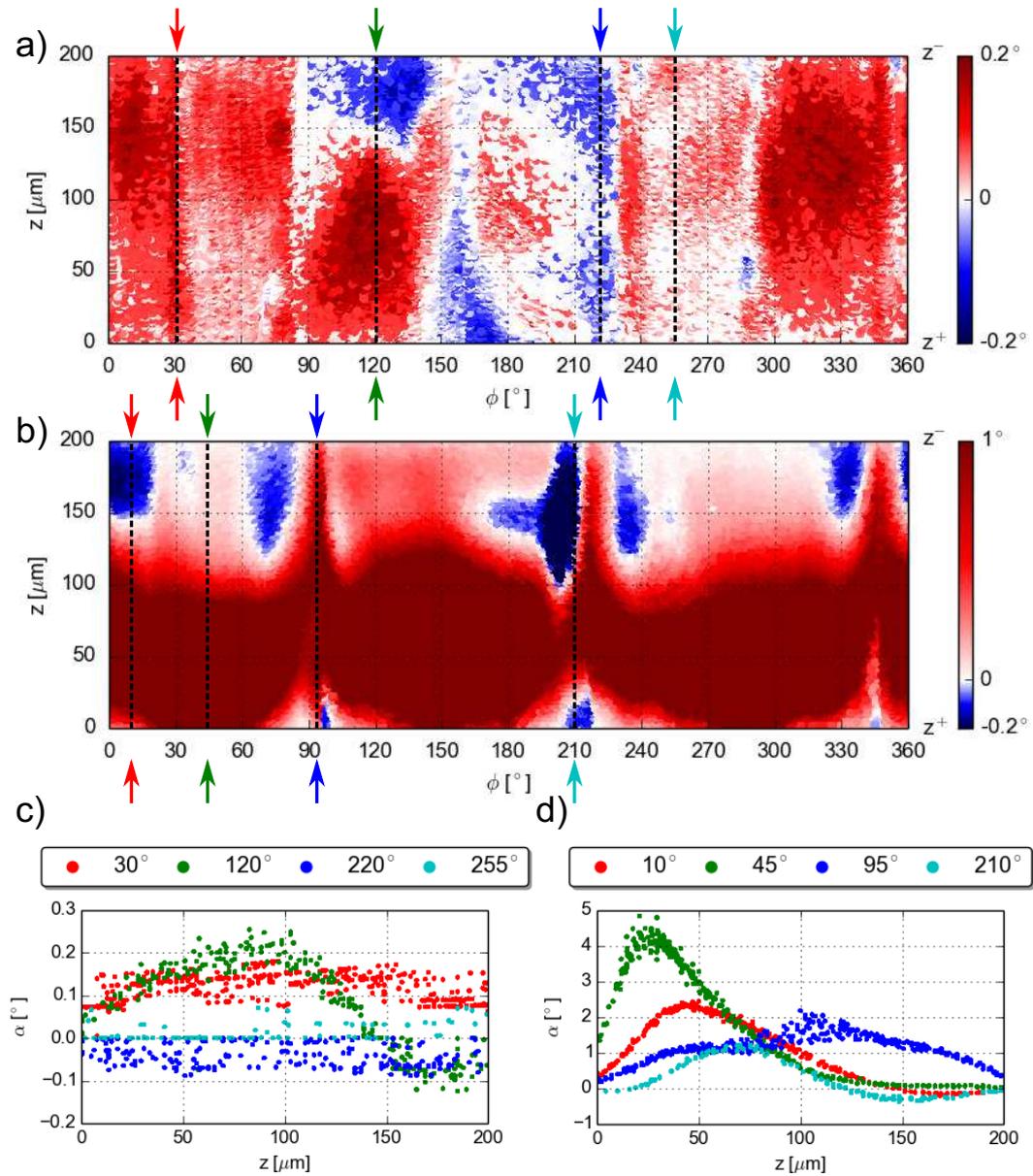


Abbildung 4.3: CSHG in Polarkoordinaten: a) vor der „Enhancement“-Prozedur und b) danach. c) und d) zeigen einige ausgewählte Leitfähigkeitspfade für bestimmte Winkel ϕ (Azimut der x-y-Ebene, siehe Abb. 4.2f) zu a) bzw. b). Aus [51]

Konfiguration ($\phi = 10^\circ$). Ein außergewöhnlicher Fall ergibt sich für $\phi = 210^\circ$. Hier wechselt die Wand von t2t an der z^+ -Seite zu h2h in der Mitte des Kristalls und wieder zurück zu t2t an der z^- -Oberfläche. Eines haben alle vier Schnitte jedoch gemeinsam: Nahe der Oberfläche sind die Neigungswinkel deutlich reduziert, Extremwerte kommen nur im Inneren der Probe vor. Die Wand scheint bestrebt oberflächennah, möglichst parallel zur z-Achse zu verlaufen.

4.1.3 Langzeitstabilität

Ein wichtiger Aspekt der „Enhancement“-Prozedur, gerade im Hinblick auf potentielle Anwendungen, ist die Persistenz des Stroms durch die Domänenwand. In Abschnitt 4.1.1 sind bereits einige makroskopische Messungen zur Stabilität vorgestellt. Allerdings handelt es sicher hierbei um kurze Zeiträume im Bereich einzelner Tage. Diese sind zwar ausreichend um eine Aussage über Stabilität während der Experimente zu treffen, bieten jedoch darüber hinaus keine Information. Deshalb wurden im Anschluss an die bereits gezeigten AFM-Ergebnisse (Abb. 4.2d und f) weitere Scans mit einem gewissen zeitlichen Abstand durchgeführt.

Die Resultate sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Bei a, b handelt es sich um Scans kurz nach der Herstellung der Probe, während c, d und e, f 14 bzw. 175 Tage später entstanden sind. Der Vergleich der cAFM-Messungen (b, d, f) zeigt bereits nach 14 Tagen einen Abfall im Strom. Besonders der Bereich IV und die Ecke III verzeichnen eine signifikante Veränderung. Die Ströme der restlichen Domänenwände sind hingegen nahezu unvermindert. Nach 175 Tagen ist die Leitfähigkeit weiter reduziert. Für IV und V verschwindet der Strom weitestgehend unter dem Rauschsignal der Messung. Die Charakteristik der beiden äußerst leitfähigen Ecken I bzw. III bleibt jedoch erhalten. Ebenso zeigen die beiden Bereiche II und VI nach wie vor messbare Ströme. Äußerst interessant ist, dass jetzt einige Abschnitte der DW die vorher wenig leitfähig waren, verhältnismäßig hohe Ströme aufweisen (z.B. VI nahe I).

Die PFM-Bilder (a, c, e) offenbaren auf den ersten Blick keine Unterschiede. Jedoch vergrößert sich die Fläche der c^+ -Domäne von Bild zu Bild. So beträgt sie ursprünglich noch $1890 \mu m^2$ (a), nach 14 Tagen bereits $1916 \mu m^2$ (c) und an Tag 175 schließlich $2024 \mu m^2$ (e). Das entspricht einem Zuwachs von $\approx 1,4\%$ bzw. $\approx 7,1\%$. Da die Vergrößerung auf der c^+ -Seite der Domänen stattfindet

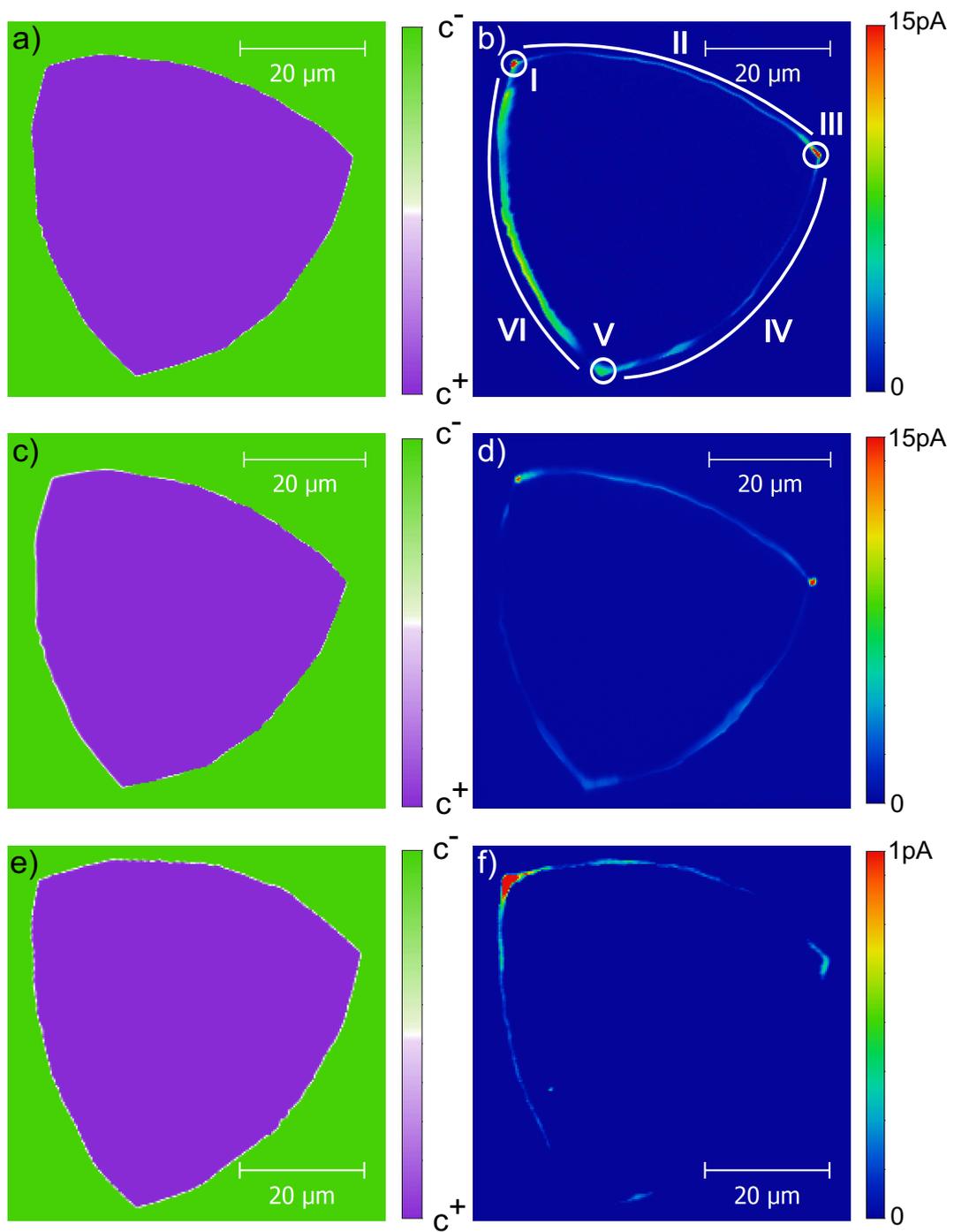


Abbildung 4.4: AFM-Langzeitstudie: PFM- (a, c, e) und cAFM-Messungen (b, d, f): a, b) direkt c, d) 14 Tage e, f) 175 Tage nach der „Enhancement“-Prozedur. Teilweise aus Supplementary Information von [51].

det und die Domänenwand zu großen Teilen aus h2h-Bereichen besteht, ist die Schlussfolgerung naheliegend, dass die DW langsam zum ungeladenen Zustand relaxiert. Diese Annahme deckt sich auch mit den über die Zeit reduzierten Strömen. Trotzdem scheinen Defektzentren den Prozess zu beeinflussen, indem sie die Wand fixieren („pinning“). Dadurch bleiben einige Bereiche länger leitfähig als andere.

4.1.4 Transportmodell

Für die Ursache der Domänenwandleitfähigkeit in ferroelektrischen Kristallen existiert eine breite Menge von Theorien (siehe Kapitel 2.1.4). Im Kontext von Lithiumniobat ist besonders der Ansatz von Eliseev et al. [40] verbreitet. Mithilfe der Landau-Ginzburg-Devonshire-Theorie konnten sie die statische Leitfähigkeit geladener Domänenwände berechnen. Dabei wurden die Ferroelektrika als Halbleiter mit großer Bandlücke betrachtet. Aus den Kalkulationen ergeben sich zwei grundlegende Aussagen für LNO-Domänenwände: Einerseits führen erhöhte Neigungswinkel gegen die z-Achse zu stärker geladenen Wänden und somit zu einer vergrößerten Leitfähigkeit. Andererseits sind h2h-DWs um einen Faktor von ≈ 30 leitfähiger als ihre t2t-Gegenstücke. Diese Überlegungen decken sich qualitativ sehr gut mit den gemessenen Ergebnissen. Die Domänenwand in Abschnitt 4.1.2 weist nach der „Enhancement“-Prozedur neben der deutlich erhöhten Leitfähigkeit auch stark vergrößerte Winkel auf. Außerdem verschiebt sich der Anteil von h2h- und t2t-Wänden zugunsten der Erstgenannten.

Abbildung 4.5 zeigt einen Transfer der vorangegangenen Gedanken auf das Bändermodell eines Halbleiters. An der Wand sind aufgrund der Neigung elektrostatische Randbedingungen vorhanden und erzeugen damit eine Bandverbiegung. Für h2h-DWs werden Leitungs- und Valenzband nach unten verbogen, während im Fall von t2t-Wänden eine Verbiegung nach oben stattfindet. Ist die Wandneigung ausreichend groß, kann sich das Leitungsband lokal unter oder das Valenzband über die Fermi-Energie verschieben. Aufgrund der nativen Eisenverunreinigungen in LNO-Kristallen befinden sich Fallenzustände in der Bandlücke. Die Konzentration des Eisens ist mit 5 ppm im Bereich der von Eliseev et al. postulierten Dotierung von $\approx 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$. Zusätzlich wird in der

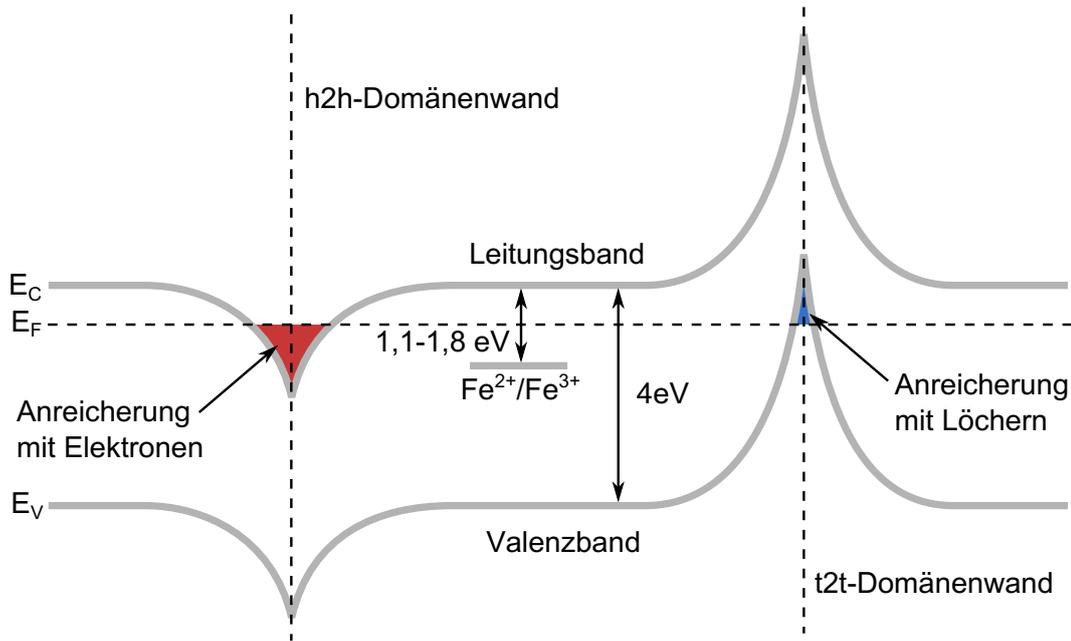


Abbildung 4.5: Bändermodell eines LNO-Kristalls mit h2h- und t2t-DWs: Die Fermi-Energie befindet sich oberhalb der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Defekte in der Bandlücke. Dadurch wird im Fall der h2h-Konfiguration eine deutlich niedrigere Bandverbiegung benötigt, um leitfähige Kanäle entlang der Wand zu erschaffen.

Simulation ein Dotierniveau von $0,1 \text{ eV}$ angenommen. Empirische Ergebnisse zeigen mit $1,1$ bis $1,8 \text{ eV}$ eine deutlich tiefere Lage der Fe^{2+} -Defekte in der Bandlücke [123, 172]. Da sich das Fermi-Niveau zwischen Dotierniveau und Leitungsbandkante befindet, wird die erforderliche Wandneigung für die h2h-Konfiguration erhöht und im Fall von t2t-Wänden verringert. Trotzdem liegt das Leitungsband noch deutlich näher an der Fermi-Kante als das Valenzband. Aufgrund des niedrigeren Abstands ist nur eine geringe Neigung notwendig, um das Leitungsband mit Elektronen zu bevölkern und eine leitfähige h2h-DW zu erzeugen. Eine deutlich höhere Inklination ist für die t2t-Wand erforderlich, da das Valenzband in größerer Entfernung zur Fermi-Kante liegt.

Zusätzlich zu Konfiguration und Neigung müssen für eine Beschreibung der DW-Leitfähigkeit die Injektionsbarrieren beachtet werden. Üblicherweise ist die Höhe solcher Barrieren durch die Austrittsarbeiten der beiden Materialien gegeben. Zwar existieren experimentelle Ergebnisse zu den Austrittsar-

beiten an c^+ - und c^- -Oberflächen des Lithiumniobats [175], darüber hinaus sind jedoch keine Daten zur Wand selber bekannt. Neben den Austrittsarbeiten tragen noch andere Aspekte, wie z.B. die Dotierung, zur Höhe und Breite der Barriere bei. Besonderes Augenmerk soll hier wieder auf die lokalen Neigungswinkel der Wand gelegt werden. Der in Abb. 4.2d-f dargestellte Vergleich zwischen Leitfähigkeit und oberflächennaher Inklination deutet auf eine starke Korrelation der beiden Größen hin. Dementsprechend ist die Annahme, dass ein großer oberflächennaher Winkel zu verbesserter Ladungsträgerinjektion und -extraktion führt, naheliegend. Dieser Gedanke soll nun in ein einfaches Bändermodell übertragen werden.

Abbildung 4.6a zeigt exemplarisch eine Domänenwand mit schwankendem Neigungswinkel und zwei Metallkontakten im Bändermodell. Die Winkel sind dabei eher gering und sollen eine Entsprechung des Zustands vor der „Enhancement“-Prozedur darstellen. Die Bereiche B-E liegen innerhalb des Kristalls. Dabei weisen B und C $h2h$ -Konfiguration auf. Im Fall von B ist die Inklination ausreichend, das Leitungsband mit Elektronen anzureichern. D stellt den Fall einer neutralen DW dar und das Leitungsband befindet sich auf dem Niveau der Domänen. Abschnitt E ist in $t2t$ -Konfiguration, ohne jedoch Löcher im Valenzband zu erlauben. Zusätzlich existieren noch die Interface-Bereiche A und F mit den Injektionsbarrieren W_+ an der z^+ - bzw. W_- an der z^- -Seite. Der metallische Kontakt wirkt als Äquipotentialfläche und sorgt somit für eine Aufhebung der Bandverbiegung der DW nahe dem Interface zwischen Elektrode und Kristall. Dementsprechend wird die Bänderlage der DW dem der Domänen angeglichen. Die Ladung der Domänenwand wird oberflächlich von der Elektrode abgeschirmt. Je höher die Ladung der Wand ist, desto kleiner ist die Abschirmlänge der Elektrode und entsprechend schmaler die Barriere. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für Tunnelprozesse durch die Barriere. Für eine starke oberflächennahe Wandneigung α entsteht demnach eine verbesserte Ladungsträgerinjektion und -extraktion.

In Abb. 4.6b ist eine Domänenwand dargestellt wie sie durch die Hochspannungsbehandlung entstehen könnte. Der Einfachheit halber wird von einer konstanten, ausreichend hohen Neigung α ausgegangen, die eine vollständige Bevölkerung des Leitungsbandes entlang der DW zulässt. Zusätzlich ist an die Probe eine Spannung U angelegt. Durch die Potentialdifferenz verschwindet

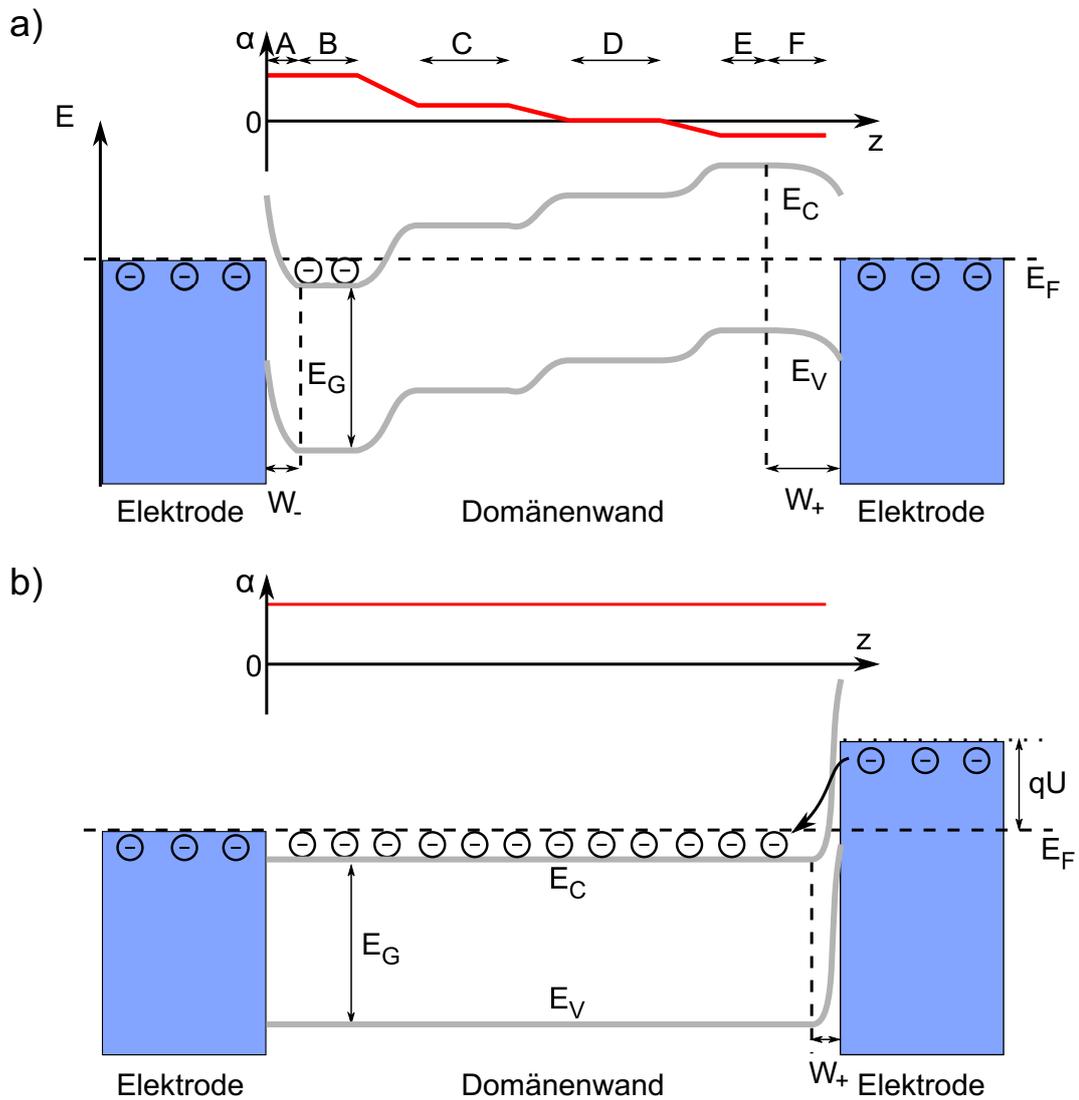


Abbildung 4.6: Bändermodell der DW mit Metallelektroden: a) schematische Darstellung verschiedener Neigungswinkel und der zugehörigen Bandverbiegung. Das Elektroden-DW-Interface hebt die Bandverbiegung durch externe Abschirmung auf. b) Domänenwand mit konstanter, hoher, positiver Inklinati-on. Zwischen den Elektroden liegt eine Spannung an, wodurch die Injektionsbarriere einseitig verschwindet. Teilweise aus [51].

die Injektionsbarriere W_- , während W_+ das limitierende Element für den Ladungstransport bildet. Für eine Spannung mit umgekehrtem Vorzeichen wird Barriere W_- zum dominierenden Element und der Strom bleibt unbeeinflusst von W_+ . Neben der Erklärung für die Korrelation zwischen oberflächennaher Inklination α und dem Strom I aus der AFM-Messung bietet dieses Modell auch eine Deutung für die unterschiedlichen makroskopischen Leitungsverhalten in Abb. 4.1a. Da die Breite der Barrieren, je nach oberflächennaher Neigung, an der z^+ - respektive z^- -Seite sehr unterschiedlich ausfallen können, ist ein asymmetrischer Transport möglich. Es ergeben sich grundsätzlich drei Möglichkeiten:

- **Bidirektionaler Ladungstransport:** Sowohl W_+ als auch W_- sind schmal genug um einen Stromfluss zuzulassen. Trotzdem kann bei unterschiedlicher Breite der Barrieren eine Asymmetrie in der Größe des Stroms für positive und negative Spannungen bestehen.
- **Unidirektionaler Ladungstransport:** Entweder W_+ oder W_- erlauben einen Stromfluss. Die jeweils andere Barriere blockiert den Strom für die umgekehrte Polarität der Spannung.
- **Kein Ladungstransport:** Weder W_+ noch W_- gestatten einen messbaren Stromfluss.

Neben den angeführten qualitativen Betrachtungen, wurde von Wolba et al. eine Simulation zu dem in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Datensatz vorgenommen [169]. Es handelt sich um eine Darstellung der Domänenwand als zweidimensionales Widerstandsnetzwerk. Dabei werden die Daten aus 4.3b auf ein rechteckiges Gitter der Form $(2 \cdot N) \times N$ projiziert (Abb. 4.7a). Zwischen zwei Gitterpunkten befindet sich jeweils ein Widerstand. Die Leitfähigkeit des Widerstands berechnet sich aus dem lokalen Inklinationswinkel α zu:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot |\sin(\alpha)|, \quad (4.1)$$

mit σ_0 als Proportionalitätsfaktor. In Übereinstimmung mit den vorangegangenen Berechnung aus [40], wird die Leitfähigkeit an t2t-Wänden eine Größenordnung kleiner angesetzt als die der h2h-Wände:

$$\sigma_0(t2t) = \sigma_0(h2h)/10. \quad (4.2)$$

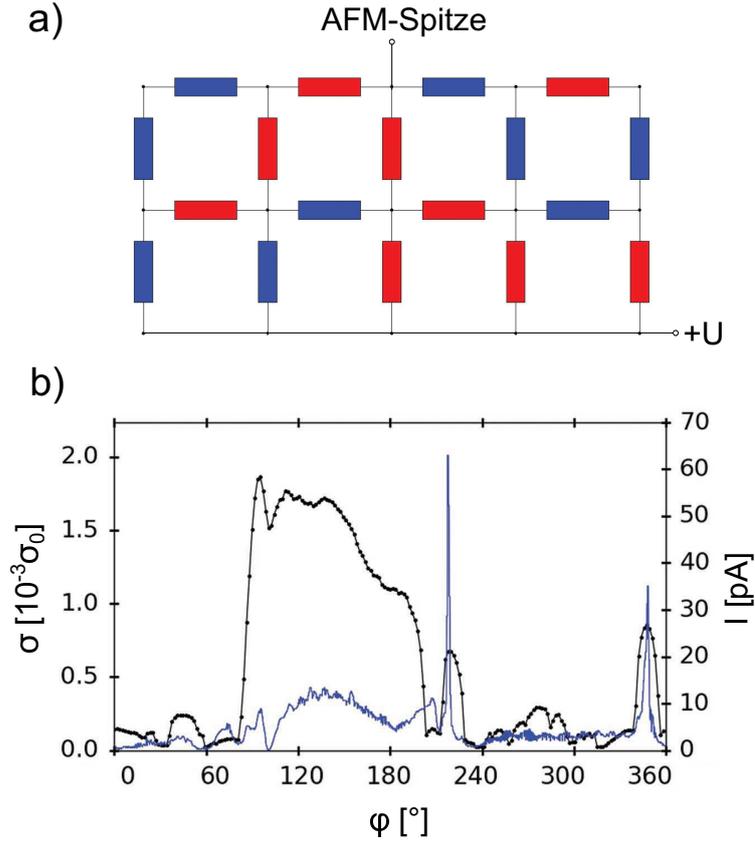


Abbildung 4.7: Widerstandsnetzwerk zur Simulation der DW-Leitfähigkeit: a) schematische Darstellung des Netzwerks. Zwischen zwei Gitterpunkten befindet sich ein Widerstand, dessen Leitfähigkeit aus dem lokalen Neigungswinkel α der Wand berechnet wird (hier indiziert durch rot für h2h bzw. blau für t2t). b) Vergleich der cAFM-Ströme (blau) und der simulierten Leitfähigkeit (schwarz). Aus [169].

Die entstehenden Kirchhoffschen Gleichungen lassen sich mit Hilfe eines numerischen Ansatzes nach dem Gauss-Seidel-Verfahren lösen [82]. Das Potential an einem bestimmten Knoten ergibt sich aus dem gewichteten Potential der benachbarten Knoten (nächsten Nachbarn, NN):

$$V(\vec{r}) = \frac{\sum_{NN} \sigma_{\vec{r}\vec{r}'} \cdot V(\vec{r}')}{\sum_{NN} \sigma_{\vec{r}\vec{r}'}} \quad (4.3)$$

wobei \vec{r} die Position des Knotens angibt und $\sigma_{\vec{r}\vec{r}'}$ die Leitfähigkeit des Widerstandes auf dem Weg zum benachbarten Knoten \vec{r}' . Ausgehend von einer initialen Potentialdistribution $V_0(\vec{r})$ wird Gleichung 4.3 auf jeden Knoten angewendet. Somit entsteht eine neue Potentialmatrix, für die das Verfahren wie-

derum durchgeführt wird. Die Iteration des Vorgangs erfolgt so lange bis der Unterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Potentialmatrizen eine gewisse Größe unterschreitet.

An der Oberfläche des Netzwerkes können zusätzlich verschiedene Kontakte implementiert werden, wie flächige oder punktförmige Elektroden. Eine Kombination der beiden Kontaktformen (unten flächig, oben an einem einzelnen Knoten) ergibt eine gute Simulation der Bedingungen im AFM. In Abb. 4.7b ist ein Vergleich der simulierten Leitfähigkeitsdaten und der experimentell gemessenen cAFM-Ströme dargestellt. Es zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung der beiden Datensätze, wenn auch quantitativ einige größere Abweichungen bestehen (z.B. im Bereich $100^\circ < \phi < 200^\circ$). Eine Ursache für die Unterschiede zwischen Experiment und Simulation könnte daher rühren, dass letztgenannte die Barrieren an den Interfaces nicht mit in die Berechnungen einbezieht.

Für ausführlichere Grundlagen und Ergebnisse zu Widerstandsnetzwerken und deren Simulation sei an dieser Stelle nochmal auf die Arbeiten von Benjamin Wolba verwiesen [168, 169].

4.2 Herstellung leitfähiger Domänenwände II

In diesem Kapitel erfolgt eine Erweiterung der Resultate des vorangegangenen Abschnitts. Ziel ist es, die „Enhancement“-Prozedur auf andere Proben typen anzuwenden und die Ergebnisse mit den bereits erzielten Erkenntnissen zu vergleichen. Dabei werden Elektroden (Kupfer), Dotierung (7% Mg:LNO) und Polungsmethode (Drahtpolung, siehe Abb. 3.1) für die Lithiumniobatproben variiert. Zusätzlich finden einige Messungen auf 7 mol% magnesiumdotierten Lithiumtantalat statt. Es werden immer nur die benannten Parameter verändert, der Rest verbleibt wie in Kapitel 4.1 beschrieben.

4.2.1 Kupfer-Elektroden

Für einige LNO-Proben werden die üblicherweise verwendeten Chrom-Elektroden durch Kupfer-Elektroden ersetzt. Die Ergebnisse der „Enhancement“-Prozedur sind in Abb. 4.8 dargestellt. Während der Hochspannungsbehandlung selber (Abb. 4.8a) sind noch keine Abweichungen von Experimenten mit Chrom-

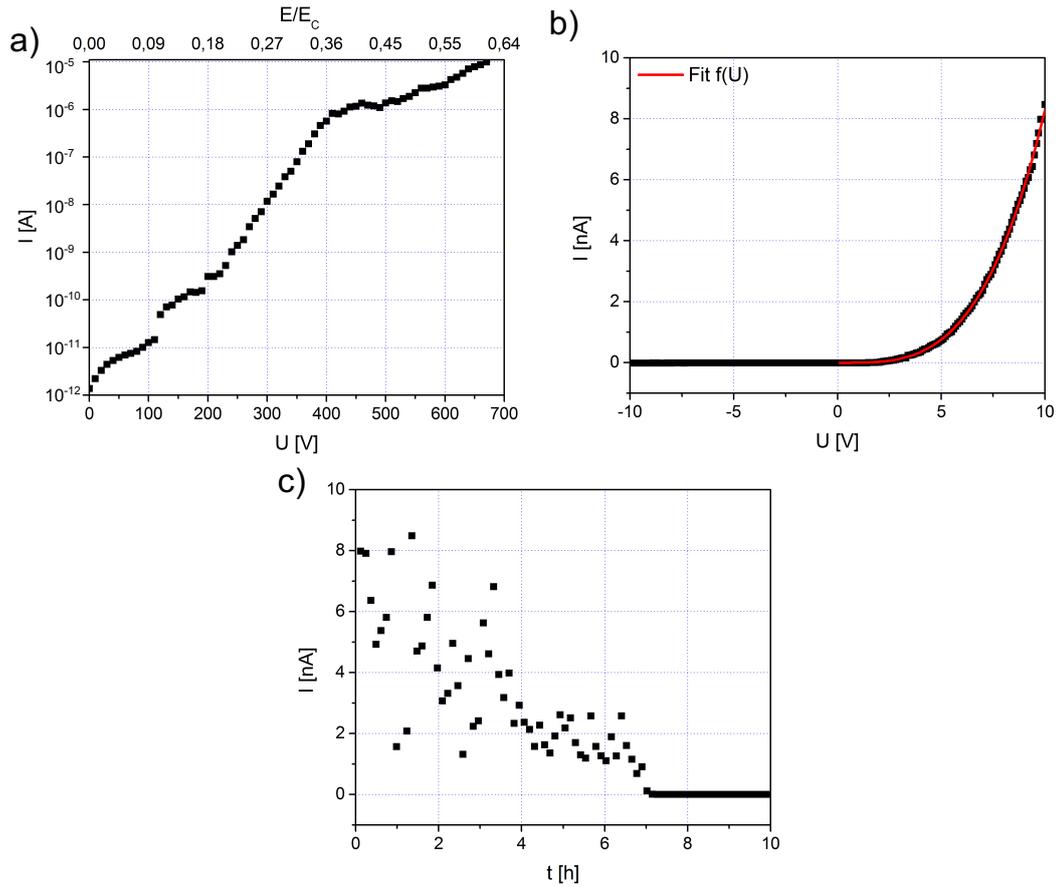


Abbildung 4.8: „Enhancement“-Prozedur mit Kupferelektroden: a) Hochspannungsbehandlung. b) Referenzmessung mit Fitfunktion $f(U)$ nach Gleichung 4.4. c) Stabilitätsmessung bei 10 V.

Kontakten wahrnehmbar. Die im Anschluss aufgenommene Leitfähigkeitsmessung (Abb. 4.8b) zeigt unidirektionalen Transport und gewohnt hohe Ströme für positive Spannungen. Jedoch sind Potentialdifferenz und Strom nicht proportional wie zuvor. Erst nach einer Schwellspannung von $\approx 2,5 \text{ V}$ erfolgt ein messbarer Stromfluss. Der Strom folgt bei positiver Polarität einer Potenzfunktion:

$$I(U) = \left[0,003 \cdot \left(\frac{U}{1 \text{ V}} \right)^{3,45} \right] \text{ nA.} \quad (4.4)$$

Das könnte auf veränderte Injektions- und Extraktionsbedingungen an den LNO-Kupfer-Interfaces aufgrund der abweichenden Austrittsarbeiten oder eine unterschiedliche Filmmorphologie (Inselwachstum) von Chrom und Kup-

fer hinweisen. Allerdings ist der Stromfluss zeitlich äußerst instabil und verschwindet auf einer Zeitskala von wenigen Stunden wieder (Abb. 4.8c). Das erschwert eine Quantifizierung des Stadiums nach der „Enhancement“-Prozedur. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass Chrom an der Oberfläche vorteilhafte Konditionen für leitfähige Domänenwände schafft, die eine beliebige Elektrode nicht leisten kann (z.B. in Form von Pinning-Zentren, die die Wand oberflächlich lokalisieren). Das deckt sich auch mit den Resultaten von Werner et al. [167], die bei sonst hochleitfähigen DWs durch Substitution der Chrom-Kontakte mit anderen Metallen ebenfalls isolierendes Verhalten beobachteten.

4.2.2 7 % Mg:LNO

Eine naheliegende Variation der Proben für die „Enhancement“-Prozedur besteht in der Dotierung. Hierbei wird der Dotant Magnesium beibehalten, allerdings die Konzentration auf 7 mol% erhöht. Dadurch reduziert sich die Koerzitivfeldstärke für Rückwärtspolung von $E_{C,R}(5 \text{ mol}\%) = 5,5 \text{ kVmm}^{-1}$ auf $E_{C,R}(7 \text{ mol}\%) = 4,1 \text{ kVmm}^{-1}$ [165]. Zusätzlich sind die verwendeten Wafer mit 0,5 mm dicker als die üblicherweise genutzten 0,2 mm dicken Kristalle bei 5 mol% Dotierung. In Abb. 4.9 ist eine Zusammenfassung der Resultate der Hochspannungsbehandlung zu sehen.

Vor der „Enhancement“-Prozedur weist die Probe Ströme $< 100 \text{ fA}$ auf. Danach zeigt sich ein Stromfluss von bis zu $\approx 1,5 \text{ nA}$ bei 10 V (Abb. 4.9). Das entspricht einer Erhöhung von 4 Größenordnungen und ist damit etwas kleiner als bei den 5 % Mg:LNO DWs. Die erhöhte Dicke der Probe führt zu einer geringeren Feldstärke, welche bei 1000 V maximal 50 % des Koerzitivfeldes erreicht. Das ist knapp 7,5 % weniger als z.B. im Fall von Probe 2 aus Abschnitt 4.1.1. Damit ist die geringere Leitfähigkeit nicht unbedingt verwunderlich. Um trotz des Spannungslimits von 1000 V die Leitfähigkeit weiter zu erhöhen, wird die „Enhancement“-Prozedur zyklisch drei mal wiederholt und im Anschluss jeweils eine Leitfähigkeitsmessung aufgenommen.

In Abb. 4.9a sind die Spannungsrampen bis 1000 V gezeigt. Es ist bereits sichtbar, dass sich mit steigender Zyklenzahl das Leitfähigkeitsniveau erhöht. Dies wird auch nochmal in den darauffolgenden Referenzmessungen deutlich (Abb. 4.9a). Außerdem findet zwischen den ersten beiden Zyklen eine Veränderung der Leitfähigkeitscharakteristik statt. Während im Anschluss an die erste

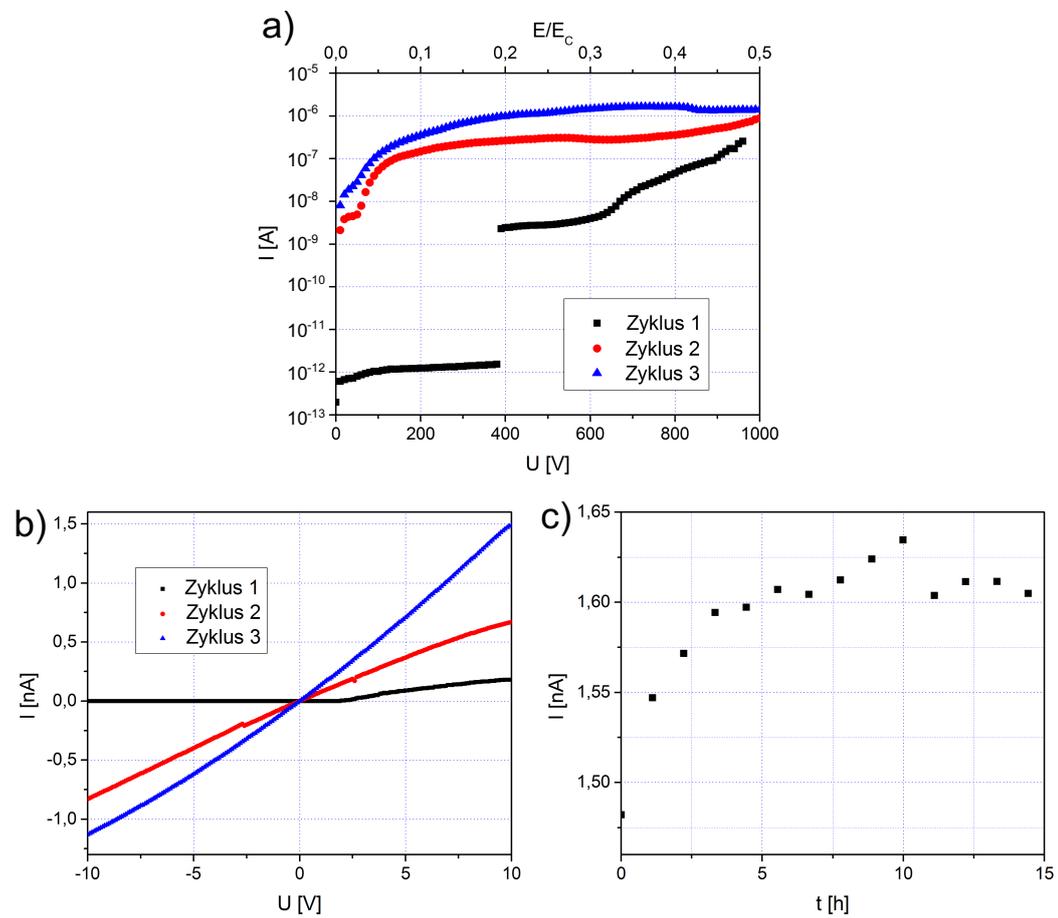


Abbildung 4.9: „Enhancement“-Prozedur für 7% Mg:LNO: a) Die Hochspannungsbehandlung wird zyklisch wiederholt um die Ströme zu erhöhen. b) jeweilige Referenzmessung der Leitfähigkeit bei kleinen Spannungen. c) Stabilitätsmessung nach dem dritten Zyklus (10 V).

Spannungsrampe noch unidirektionaler Transport vorliegt und im negativen Spannungsbereich keine messbaren Ströme fließen, leitet die Probe nach dem zweiten Zyklus bidirektional. Dementsprechend kann unter den richtigen Bedingungen die Transportcharakteristik der Probe bzw. DW verändert werden. Im Anschluss an den dritten und letzten Zyklus ist der gemessene Strom wie bereits für die 5% Mg:LNO-Kristalle für die Dauer von mehreren Stunden konstant (4.9c).

Um genauere Informationen über die Veränderungen der Domäne zu erhalten werden, wie beim 5% Mg:LNO, die Elektroden entfernt und Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop durchgeführt (siehe Abb. 4.10). Für diese Probe

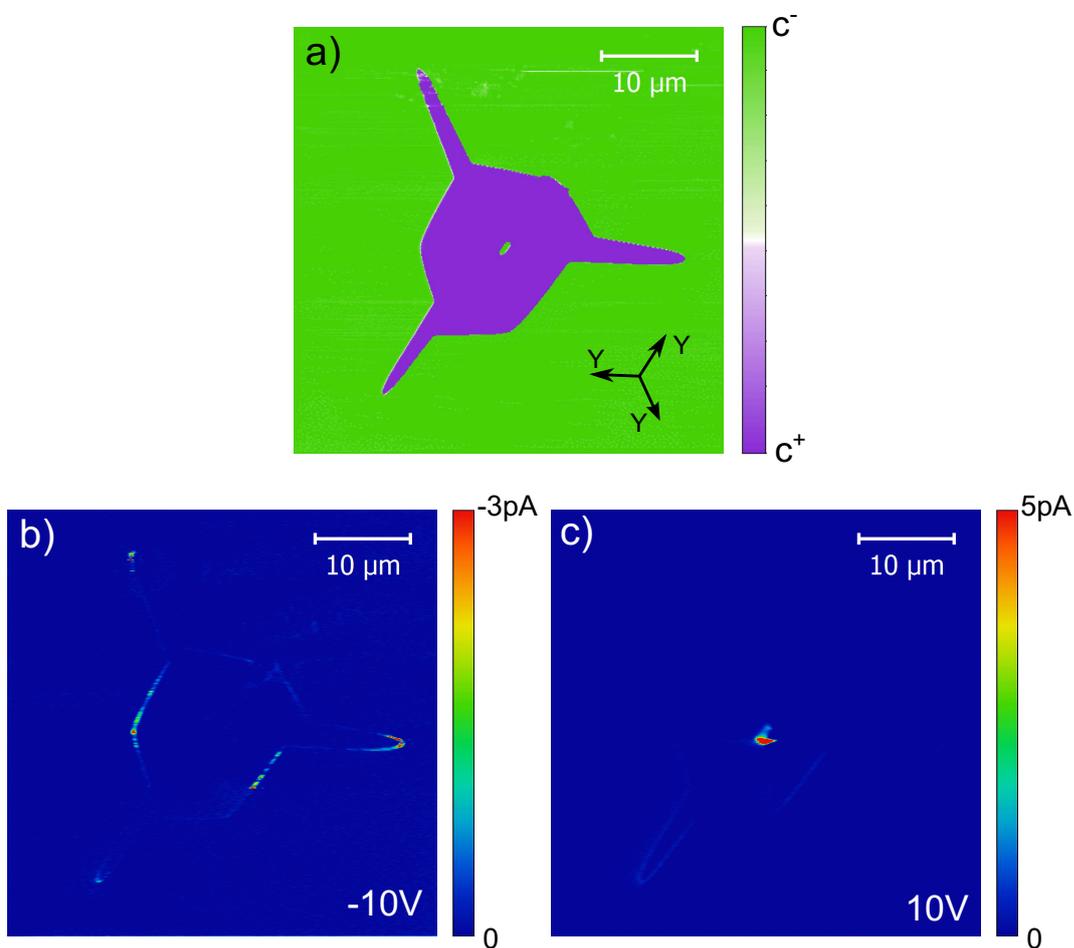


Abbildung 4.10: Resultate nach der „Enhancement“-Prozedur für 7% Mg:LNO: a) PFM und cAFM bei b) -10 V bzw. c) 10 V angelegt an die Rückelektrode der Probe.

existieren keine Bilder im Zustand vor der „Enhancement“-Prozedur. Allerdings wurde der Polungsprozess mit Polarisationsmikroskopie überwacht und die übliche hexagonale Form war zu beobachten. Im Anschluss an die Hochspannungsbehandlung hat sich die Domäne stark verformt und erscheint jetzt sternförmig (Abb. 4.10a). Die drei Ecken mit erhöhter Mobilität sind sehr deutlich ins Innere der Domäne geschoben. Hierfür existieren grundsätzlich zwei mögliche Erklärungen: Auf der einen Seite könnte die Abschirmeffektivität mit der erhöhten Dotierung stark anwachsen und somit eine erhöhte Divergenz bei der Mobilität der Ecken hervorrufen [136]. Andererseits wäre es möglich, dass sich die zyklische Wiederholung der Spannungsrampe für die zusätzliche Verformung sorgt. Hierbei wird die Probe dem elektrischen Feld für einen längeren Zeitraum als üblich ausgesetzt und die erhöhte Mobilität der -Y-Ecken tritt stärker hervor (Vergleich mit Abb. 4.2b). Da das E-Feld im Verhältnis zum Koerzitivfeld jedoch geringer ist, bewegen sich die in z-Richtung übereinanderliegenden Teile der Wand mit einer homogenen Geschwindigkeit. Daraus resultiert ein geringerer Inklinationswinkel. Abgesehen von der Verformung ist die Existenz eines kleinen durch die UV-Bestrahlung nicht umgepolten Bereichs im Inneren der beobachteten Domäne auffällig.

Die cAFM-Bilder zeigen eine Lokalisation des Stromflusses entlang der Domänenwand. Bei -10 V Spannung tragen vornehmlich die stabilen Ecken, sowie einige kleine Bereiche zum Stromfluss bei (Abb. 4.10b). Dieser ist gerade im Vergleich zu den 5% Mg-LNO-DWs deutlich geringer, was sich auch mit den makroskopischen Messungen deckt. Die Wand der inneren Domäne zeigt keinen Stromtransport. Für eine Potentialdifferenz von 10 V ist die äußere DW nur marginal leitfähiger als der umliegende Kristall. Allerdings zeigt die Domänenwand der inneren Domäne hohe Ströme. Solche „zusätzlichen“ Domänen durchdringen nicht unbedingt den gesamten Kristall und entsprechend könnte der hier gemessene Strom ein transienter Polungsstrom sein. Jedoch zeigte sich bei wiederholten Messungen die Persistenz des Stroms und somit kann von einer den Kristall vollständig penetrierenden Domäne ausgegangen werden.

Die zusätzliche DW bietet eine potentielle Begründung für den Wechsel der Transportcharakteristik während der makroskopischen Messungen. Da die innere Domäne die Polarisationsrichtung des ursprünglichen eindomänigen Kristalls teilt wächst er im Rahmen der „Enhancement“-Prozedur. Dementspre-

chend wäre es durchaus möglich, dass die Domäne nach der Polung nicht den gesamten Kristall penetrierte und erst mit der zweiten Hochspannungsbehandlung zur anderen Seite durchdrang und damit zum Ladungstransport beitragen kann.

4.2.3 Drahtpolung

Eine Alternative zur lokalen Domäneninversion mit UV-Unterstützung und Flüssigelektroden bietet die Umpolung mittels Draht und Rückelektrode (siehe Kapitel 3.2.1). In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse verschiedener Polungsprozesse in einem solchen Setup gezeigt. Die durch das AFM dargestellte Seite (z^-) ist gleichzeitig die Oberfläche auf welcher der Draht aufgesetzt wurde. Die Größe der erzeugten Domänen hat eine erhöhte Streuung, da das visuelle Feedback während der Polungsprozedur durch den Draht im Lichtweg beeinträchtigt wird.

Für das Schreiben einer Domäne sind bei einem $200\ \mu\text{m}$ dicken LNO-Kristall $\approx -1,5\ \text{kV}$ an der z^- -Oberfläche notwendig. Damit ergibt sich eine Vorwärts-Koerzitivfeldstärke von $E_{C,V} = 7,5\ \text{kVmm}^{-1}$, welche sich in guter Übereinstimmung mit vorangegangenen Resultaten befindet [166]. Die entstehenden Domänen (siehe Abb. 4.11a, b) weisen hexagonale Form auf, sind jedoch nicht so regelmäßig wie bei der Inversion mittels UV-Laser. Außerdem zeigen cAFM-Messungen bereits ohne Vorbehandlung einen messbaren Strom entlang der Domänenwand.

In Abbildung 4.11c, d ist eine Domäne visualisiert, die im Anschluss an den Umpolungsprozess mit einer positiven Spannung von rund $800\ \text{V}$ behandelt wurde. Damit sollte innerhalb des Polungsaufbaus die „Enhancement“-Prozedur durchgeführt werden. Das Ergebnis ist, im Gegensatz zur Durchführung mit zwei Chrom-Elektroden, kein ganzheitliches Schrumpfen, sondern eine lokale Rückpolung innerhalb der ursprünglichen Domäne. Allerdings ist die Leitfähigkeit entlang der Domänenwand leicht erhöht gegenüber den Domänen ohne diesen zusätzlichen Produktionsschritt. Ein ähnliches Verhalten kann bei der mehrfachen Domäneninversion innerhalb des AFM für LNO-Dünnschliffe beobachtet werden [144].

Um Domänen nach der Umpolung aufzufinden, wird üblicherweise mit einem Folienstift eine Markierung auf der Oberfläche der Probe vorgenommen. Der

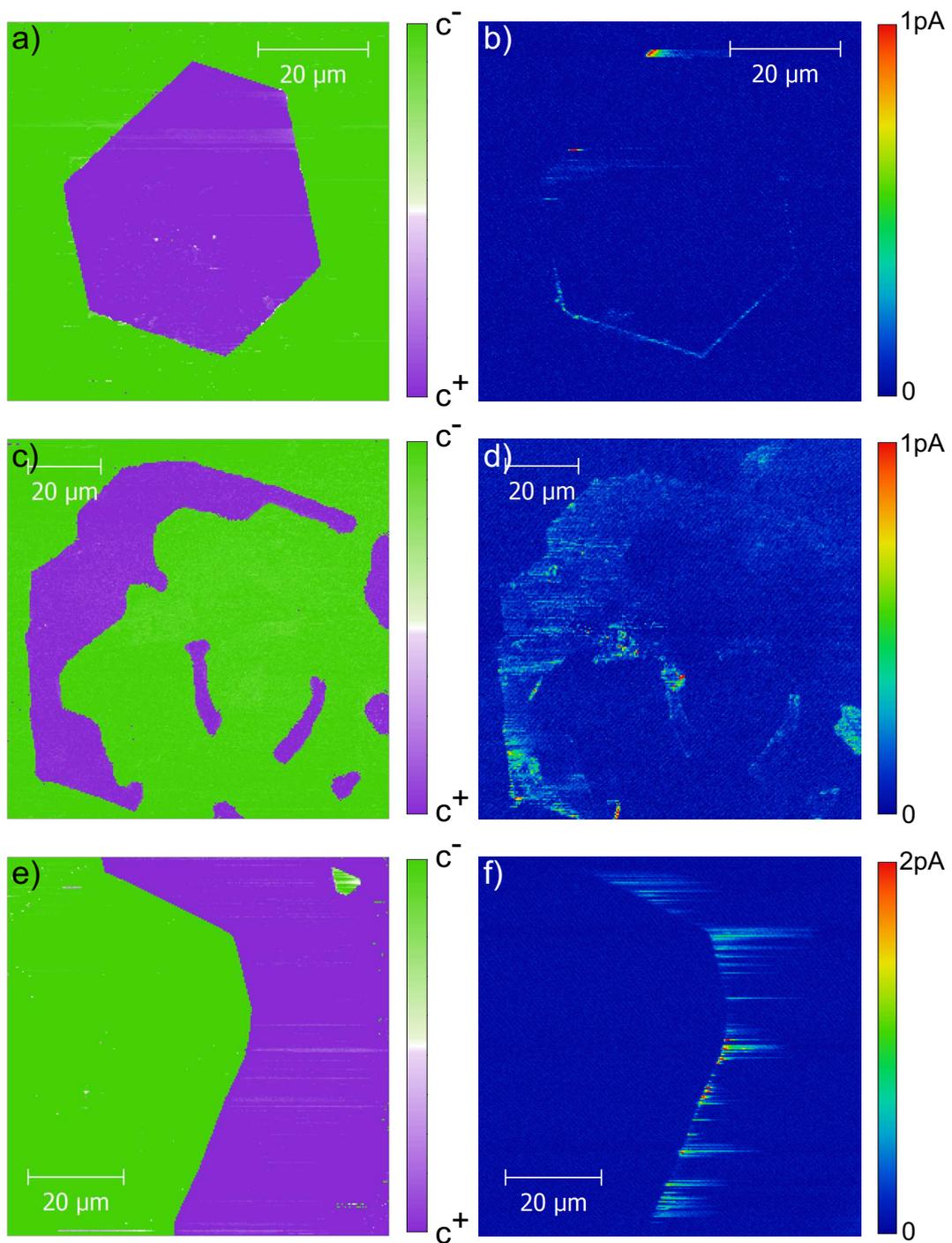


Abbildung 4.11: PFM (a, c, e) und cAFM (b, d, f) Ergebnisse der Drahtpolung: a, b) Polung bei $-1,5\text{ kV}$ an der z^- Seite. c, d) Polung bei $-1,5\text{ kV}$ mit anschließender zweiter Inversion bei $0,8\text{ kV}$. e, f) An Markierung entstandene Domäne.

Einfachheit halber geschieht das vor der Domäneninversion. Ist der Draht im Anschluss zu nah an der Markierung platziert, kann es zur Bildung zusätzlicher Domänen entlang selbiger kommen (Abb. 4.11e, f). Der Kontakt wird vermutlich über das Lösungsmittel hergestellt, welches in der optischen Mikroskopie schwer zu erkennen ist. Die entstehenden Domänenwände sind nicht mehr hexagonal und passen sich in der Form üblicherweise der Markierung an. Auch diese Wände weisen eine erhöhte Leitfähigkeit auf.

Im Anschluss an die Produktion und Untersuchung mit dem AFM, wird die z^- -Seite ebenfalls großflächig mit einer Chrom-Elektrode kontaktiert. Die anschließenden makroskopischen Messungen zeigen einen messbaren Strom, jedoch kann dieser durch die „Enhancement“-Prozedur nicht weiter erhöht werden. Das deutet darauf hin, dass die lichtinduzierten Umladungen der $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3\bullet}$ - und $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Defekte einen entscheidenden Einfluss bei der Hochspannungsbehandlung haben.

4.2.4 7 % Mg:LTO

Lithiumtantalat ist dem Lithiumniobat sehr ähnlich und damit ein perfekter Kandidat für eine komparative Studie im Bezug auf die „Enhancement“-Prozedur. Die beiden Materialien teilen sich die selbe Kristallstruktur. Hierbei befindet sich für LTO anstelle des Niobs ein Tantal-Atom in der Einheitszelle. Für die folgenden Experimente wurde ebenfalls ein kongruenter Kristall gewählt, welcher mit 7 mol% Magnesium dotiert ist. Eine Besonderheit des kongruenten Lithiumtantalats ist die dreieckige Form der Domänen. Diese Abweichung von LNO bzw. SLT wird üblicherweise mit Punktdefekten des kongruenten LTO-Kristalls erklärt [129]. Eine erweiterte Übersicht der Eigenschaften von Lithiumtantalat ist in [53] zu finden.

Die Absorptionskante von 7 % Mg:LTO liegt mit 271 nm [124] bei deutlich niedrigeren Wellenlängen als für 5 % Mg:LNO. Zwar befindet sich die Wellenlänge des Lasers für Letztgenanntes unterhalb der Bandlücke, allerdings kann damit speziell im LNO trotzdem eine Reduktion des Koerzitivfeldes stattfinden (die Ursache hierfür ist ungeklärt). Für LTO funktioniert das nicht und der verwendete Laser ist für eine Licht-unterstützte Domäneninversion dementsprechend nicht geeignet. Deshalb kommt die lokale Umpolung mit Hilfe eines Drahtes zum Einsatz. Der verwendete Kristall besaß ursprünglich eine Dicke

von $500\ \mu\text{m}$, wurde jedoch auf ca. $200\ \mu\text{m}$ herunter geschliffen. Damit soll sicher gestellt werden, dass ein Maximum von $1000\ \text{V}$ für die anschließende Hochspannungsbehandlung ausreichend ist. Untersuchungen mit Polarisationsmikroskopie im Anschluss an das Polieren zeigen eine große Anzahl kleiner Domänen die über die Probe verteilt sind (siehe Abb. 4.12a). Zusätzliche PFM-Messungen

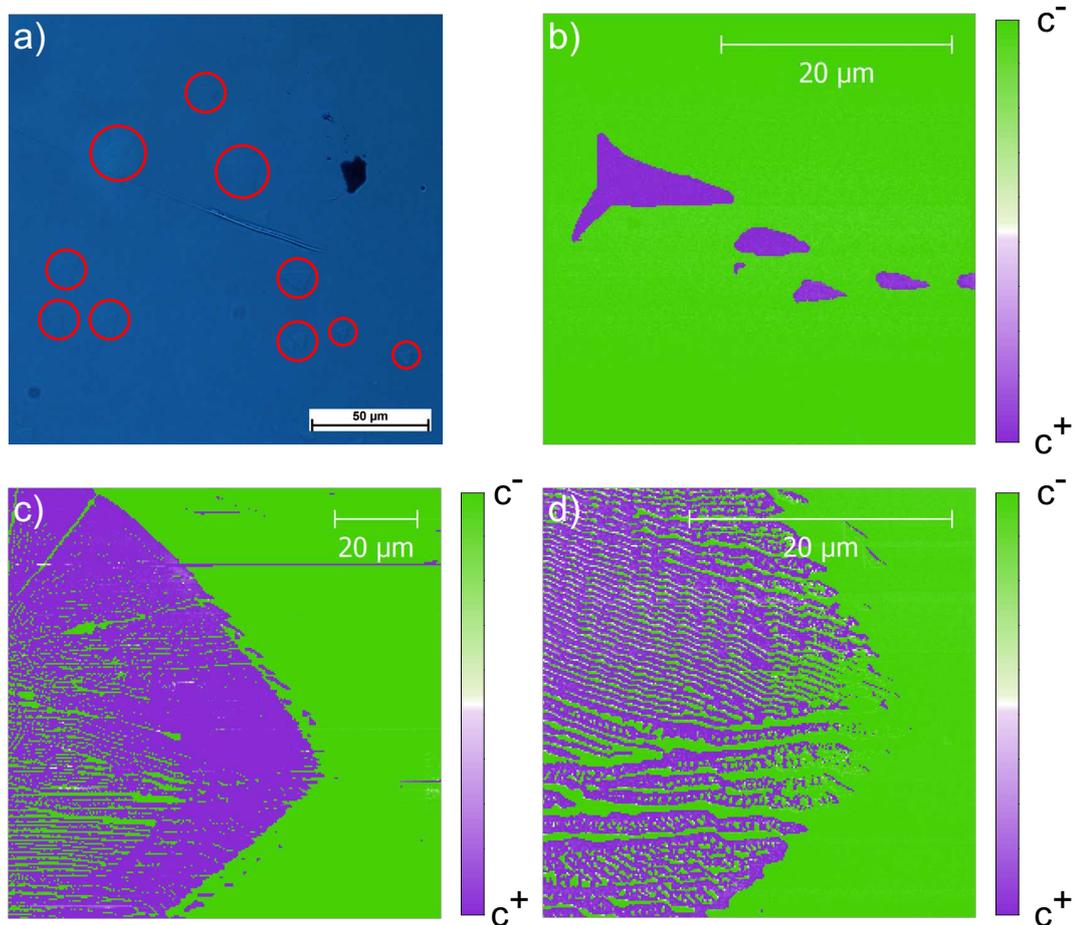


Abbildung 4.12: Domäneninversion an 7% Mg:LTO: Durch das Dünnschleifen auf $200\ \mu\text{m}$ sind bereits kleine Domänen auf dem vormals eindomänigen Kristall entstanden. Diese sind sowohl in der a) Polarisationsmikroskopie als auch im b) PFM zu erkennen. c,d) Die durch Drahtpolung erzeugten Domänen zeigen keine klar abgegrenzte Struktur. Größere c^+ -Domänen sind immer wieder von c^- -Bereichen durchsetzt.

unterstützen diese Beobachtung (Abb. 4.12b). Ursprünglich war der Kristall eindomänig und demzufolge müssen die zusätzlichen Domänen während des

Polierprozesses entstanden sein.

Nichtsdestotrotz wurden an der Probe lokale Domäneninversionen vorgenommen. Die benötigte Spannung an der z^- Seite betrug $\approx -900\text{ V}$. Die gemessene Feldstärke liegt mit $E \approx 4,5\text{ kVmm}^{-1}$ recht deutlich über der erwarteten Vorwärts-Koerzitivfeldstärke von $E_{C,V} = 3,4\text{ kVmm}^{-1}$ [74]. Allerdings ist das optische Feedback des Polarisationsmikroskops im LTO während der Erstellung der Domänenwände deutlich schlechter als für vergleichbare LNO-Proben. Infolgedessen kommt es zu starken Ungenauigkeiten bei der gemessenen Koerzitivfeldstärke, da der exakte Zeitpunkt der Domäneninversion nicht bestimmt werden kann. In Abb. 4.12c und d sind Ergebnisse der Polungen dargestellt. Es bilden sich keine klar abgegrenzten Domänen aus, sondern größere c^+ -Bereiche werden immer wieder von c^- -Domänen unterbrochen. Im Rahmen einer cAFM-Messung war kein Strom entlang der DWs festzustellen.

Im Anschluss an die Produktion der Domänen wird ein Chrom-Kontakt auf die z^- -Oberfläche aufgebracht und die „Enhancement“-Prozedur durchgeführt. Dabei ist für keine der Proben eine Erhöhung der Leitfähigkeit festzustellen. Ursache kann, wie im vorangegangenen Abschnitt die Polungsart sein. Allerdings zeigten die Domänenwände im 5% Mg:LNO nativ schon eine gewisse Leitfähigkeit, welche die DWs des 7% Mg:LTOs vermissen lassen. Es ist möglich, dass die veränderte Defektstruktur des LTOs eine geneigte Wand verhindert und somit auch die Leitfähigkeit unterdrückt. Allerdings können auch Bandstruktur oder Beweglichkeit und effektive Massen der Ladungsträger Ursachen für den nicht vorhandenen Stromfluss darstellen.

4.3 Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur

Durch die „Enhancement“-Prozedur lässt sich die Leitfähigkeit von DWs erhöhen. Dabei wird die Domäne geschrumpft, was zu einer Vergrößerung der Neigungswinkel entlang der Domänenwand führt. Ein Elektrisches Feld umgekehrter Polarität sorgt für das Wachstum der Domäne. Dadurch sollten sich die DWs, wenn die Hochspannungsbehandlung in einer gewissen Form reversibel ist, wieder begradigen. Die Domänenwand wäre in diesem Zustand erneut nahezu ungeladen und somit nicht leitfähig. Im folgenden Kapitel wird die Produktion einer solchen Probe vorgestellt, sowie die Funktionalität des Ein- und

Ausschaltens demonstriert. Alle gezeigten Messungen werden an der selben Probe durchgeführt.

4.3.1 Umschalten mit Spannungsrampen

Um die Konditionen für die Reversion möglichst nah an denen der „Enhancement“-Prozedur zu halten, d.h. in Richtung der angelegten Spannung nativ keinen Stromfluss zu erzeugen, wird eine unidirektionale DW wie Probe 2 in Kapitel 4.1.1 verwendet. Die Charakteristik der initialen Hochspannungsbehandlung ist in Abb. 4.13a unter Zyklus 1 (schwarze Farbe, unterer Teil der Kurve) zu finden. Der gewünschte Stromfluss ist bei 800 V erreicht. Im Anschluss soll die generierte Leitfähigkeit durch die umgekehrte Polarität des Feldes gelöscht werden. Dazu wird zuerst die angelegte Spannung auf 0 reduziert. Der rückwärtige Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve ist stetiger als während der „Enhancement“-Prozedur. Gleichzeitig ist die Leitfähigkeit, wie erwartet, deutlich erhöht. Das Koerzitivfeld ist auch nach der Erstpolarung in Vorwärtsrichtung mit $E_{C,V,2} = 6,5 \text{ kVmm}^{-1}$ höher als in Rückwärtsrichtung ($E_{C,R} = 5,5 \text{ kVmm}^{-1}$) [165]. Deswegen wird die Spannungsrampe für den Wachstumsprozess der Domäne bis auf -1000 V durchgeführt. Dabei erfolgt nahezu kein Stromfluss, weswegen auf eine Darstellung in Abb. 4.13a verzichtet wird.

Die Spannungsrampe von 0 über 800 V und -1000 V zurück auf 0 kommt in der Folge noch mehrfach zur Anwendung. Zyklus 2 (rot) verläuft während der „Enhancement“-Prozedur (untererer Teil der Kurve) ähnlich dem ersten Zyklus. Das deutet darauf hin, dass die Probe tatsächlich in einen isolierenden Zustand zurückversetzt wurde. Während der Reduktion der Spannung zurück auf 0 zeigt sich erneut ein stetiger Verlauf mit erhöhter Leitfähigkeit. Jedoch liegt der gemessene Strom noch eine Größenordnung über dem des ersten Zyklus. Damit wird der maximale Strom der Spannungsquelle des Elektrometers erreicht, weswegen sich im Bereich zwischen 500 und 800 V ein Plateau ergibt. Zyklus 3 zeigt nach dem vorangegangenen Wachstumsprozess wieder reduzierte Leitfähigkeit. Allerdings ist der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve in Richtung 800 V deutlich steiler. So wird bereits bei $\approx 550 \text{ V}$ der maximale, vom Keithley 6517b bereitgestellte Strom erreicht. Der Rückwärtige Verlauf der Kurven für Zyklus 2 und 3 ist nahezu identisch. Zyklus 4 und 5 besitzen dann

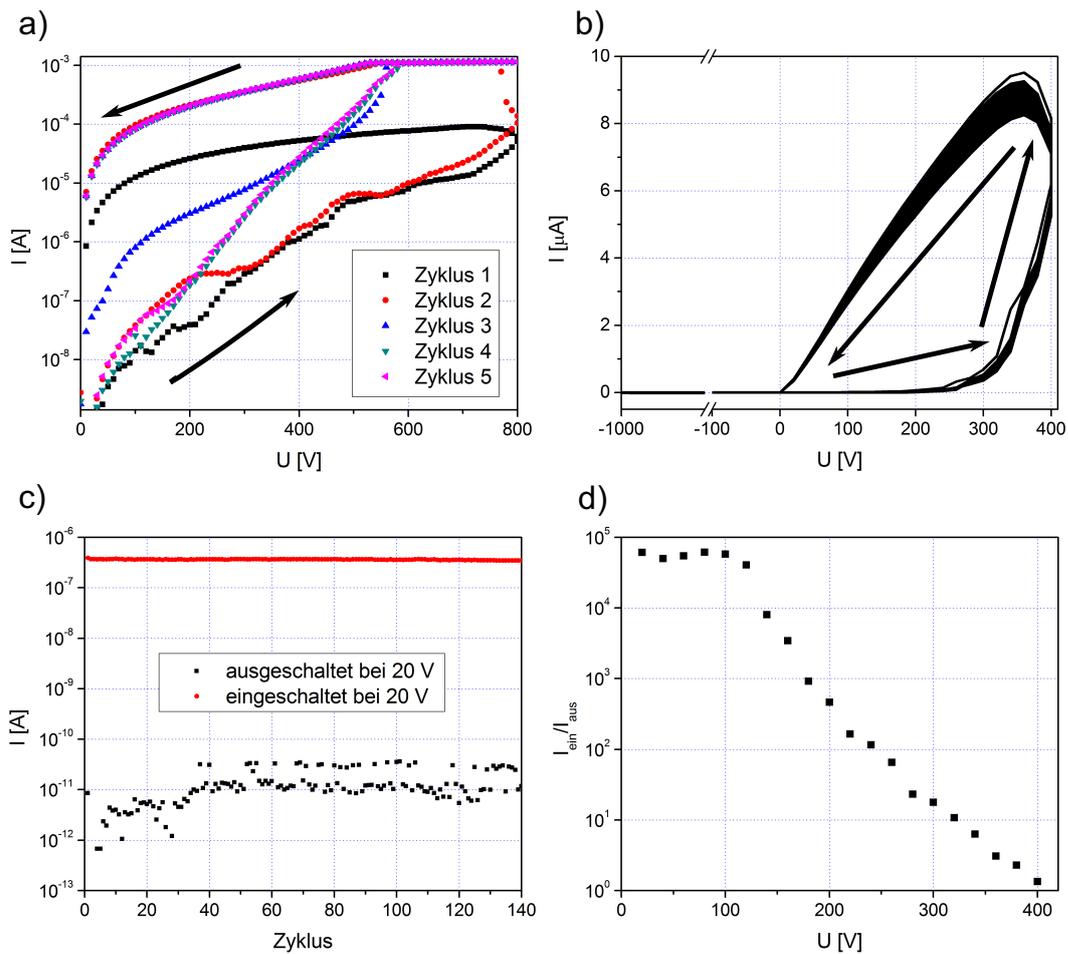


Abbildung 4.13: Umschalten der DW-Leitfähigkeit mit Spannungsrampen: a) Die Probe wird mit Hilfe mehrerer Spannungszyklen von 0 über 800 und -1000 V zurück nach 0 gebracht und dabei der Strom gemessen. Durch die Hochspannung positiver Polarität wird die Probe in einen leitfähigen Zustand versetzt, während negative Spannungen sie zurück in den isolierenden Zustand versetzen. Dabei wird auf der negativen Spannungsseite kein relevanter Strom detektiert. Nach 4 Zyklen stellt sich ein stabiles und reproduzierbares Verhalten ein. Das Stromlimit der Spannungsquelle wird zwischen 500 und 800 V mehrfach erreicht, was zu einem Plateau führt. b) Messung von 140 Zyklen bei auf 400 V reduzierter Maximalspannung. c) Ein-Aus Verhältnis über die 140 Zyklen für eine Spannung von 20 V. d) Ein-Aus-Verhältnis gemittelt über die 140 Zyklen bei verschiedenen Spannungen.

sowohl von 0 bis 800 V, als auch auf dem Weg zurück keine Abweichungen voneinander.

Um die Stabilität des An- und Ausschaltens der Leitfähigkeit für eine höhere Zyklenzahl zu untersuchen, werden an dieser Stelle die Prozessparameter noch einmal geändert. Damit seitens der Spannungsquelle des Elektrometers ausreichend Strom zu Verfügung steht, wird die Maximalspannung im Folgenden auf 400 V reduziert. Aus Zeitgründen erfolgt gleichzeitig eine Erhöhung der Spannungsschritte von 10 auf 20 V. Eine Messung von 140 Zyklen mit diesen Einstellungen ist in Abb. 4.13b gezeigt. Es gibt nur marginale Abweichungen zwischen den einzelnen Zyklen. Der Prozess weist dementsprechend eine ausgesprochen hohe Stabilität auf. Eine Besonderheit die ebenfalls in Abb. 4.13a zu beobachten ist, erscheint hier nochmal deutlicher: Obwohl die Spannung bereits reduziert wird, steigt der Strom zwischen 400 und 300 V weiter an. Das bedeutet die Wandbewegung ist träger als die 10 Sekunden der einzelnen Spannungsschritte. Für eine genauere Quantifizierung der Trägheit, muss mit einzelnen Spannungspulsen statt -rampen gearbeitet werden. Diese Betrachtungen finden sich im nachfolgenden Kapitel 4.3.2.

Abbildung 4.13c zeigt einen Vergleich der Ströme bei 20 V für den ein- bzw. ausgeschalteten Zustand der Leitfähigkeit. Dabei ist der Strom im eingeschalteten Fall über die 140 Zyklen ausgesprochen konstant und liegt zwischen 0,35 und 0,4 μA . Im ausgeschalteten Zustand treten Schwankungen von bis zu einer Größenordnung auf und der Strom liegt bei durchschnittlich $\approx 10\text{ pA}$. Damit kann durch den Ein- respektive Ausschaltvorgang ein Unterschied von 4 bis 5 Größenordnungen in der Leitfähigkeit bei 20 V induziert werden. Das Verhältnis zwischen ein- und ausgeschaltetem Strom ist auf diese Weise für alle Spannungen kalkulierbar (Abb. 4.13d). Die dargestellten Daten sind eine Mittelung über die kompletten 140 Zyklen. Im Bereich von 0 bis 100 V wachsen sowohl der Strom im ein- als auch im ausgeschalteten Zustand linear mit der Spannung an und entsprechend ist das Verhältnis in diesem Bereich konstant. Es ist davon auszugehen, dass hier keine Bewegung der Wand stattfindet. Für wachsende Spannungen (über 100 V) steigt der Strom des ausgeschalteten Zustands überproportional und somit sinkt das Ein-Aus-Verhältnis. Bei 400 V erreicht es letztlich einen Wert knapp über 1. Im Optimalfall sollten die beiden Stromwerte für 400 V gleich groß sein, jedoch ist, wie bereits erwähnt,

die Wandbewegung und damit der Stromzuwachs eher träge und hängt der Spannungsrampe nach.

4.3.2 Umschalten mit Spannungspulsen

In diesem Kapitel soll das Umschalten der Leitfähigkeit nicht mehr mit Spannungsrampen sondern mit einzelnen Spannungspulsen erfolgen. Dazu wird die Probe zunächst in den Zustand ausgeschalteter Leitfähigkeit versetzt. Im Anschluss folgt, nach einer Verzögerung von 30 s , die Aufnahme einer Referenz bei 10 V . Danach versetzt die Schreibspannung U_S die für eine Schreibzeit t_S angelegt ist, die Probe in den leitfähigen Zustand. Erneut wird mit einem zeitlichen Abstand von 30 s eine Referenzmessung für 10 V durchgeführt. Zuletzt schaltet die Löschespannung U_L , welche über eine Löscheszeit t_L wirkt, die Probe zurück in den isolierenden Leitungszustand. Damit ist wieder der Ausgangspunkt erreicht. Dieser gesamte Prozess ist ein Zyklus (schematisch dargestellt in Abbildung 4.14a).

Mit Spannungspulsen ist die Gesamtdauer eines Zyklus deutlich kürzer und somit kann leicht eine große Zyklenzahl erreicht werden. In Abb. 4.14b ist das An- bzw. Abschalten der Leitfähigkeit über fast 1000 Zyklen gezeigt. Dabei sind die Schreib- und Löscheszeit mit $t_s = t_l = 10\text{ s}$ gleich groß, während die Schreib- $U_S = 400\text{ V}$ respektive Löschespannung $U_L = -1000\text{ V}$ beträgt. Der angeschaltete sowie der abgeschaltete Zustand zeigen über die gesamte Zyklenzahl konstante Stromwerte. Abgesehen von einem Segment um den 900. Zyklus erscheint die Stabilität ähnlich gut wie bei den Spannungsrampen. Dabei fließt im Ein-Zustand ein Strom von $\approx 2\text{ nA}$, während mit ausgeschalteter Leitfähigkeit Ströme zwischen 1 und 10 pA detektiert werden. Der Unterschied zwischen den zwei Zuständen beträgt also 2 bis 3 Größenordnungen und ist damit deutlich geringer als für die Spannungsrampen.

Da sich das vorgestellte Messschema als grundsätzlich funktional erweist, wird im folgenden der Einfluss einzelner Parameter auf das Ein-Aus-Verhältnis der Probe untersucht. In Abb. 4.14c ist der Einfluss der Schreib- und Löscheszeit $t_S = t_L$ dokumentiert. Dabei wird jeder gemessene Punkt über 20 Zyklen mit den selben Parametern gemittelt. Für Zeiten bis zu einer Sekunde sind die Ströme im an- und abgeschalteten Zustand ungefähr gleich groß. Hinzu kommt eine große statistische Schwankung (angezeigt durch die Fehlerbalken), welche

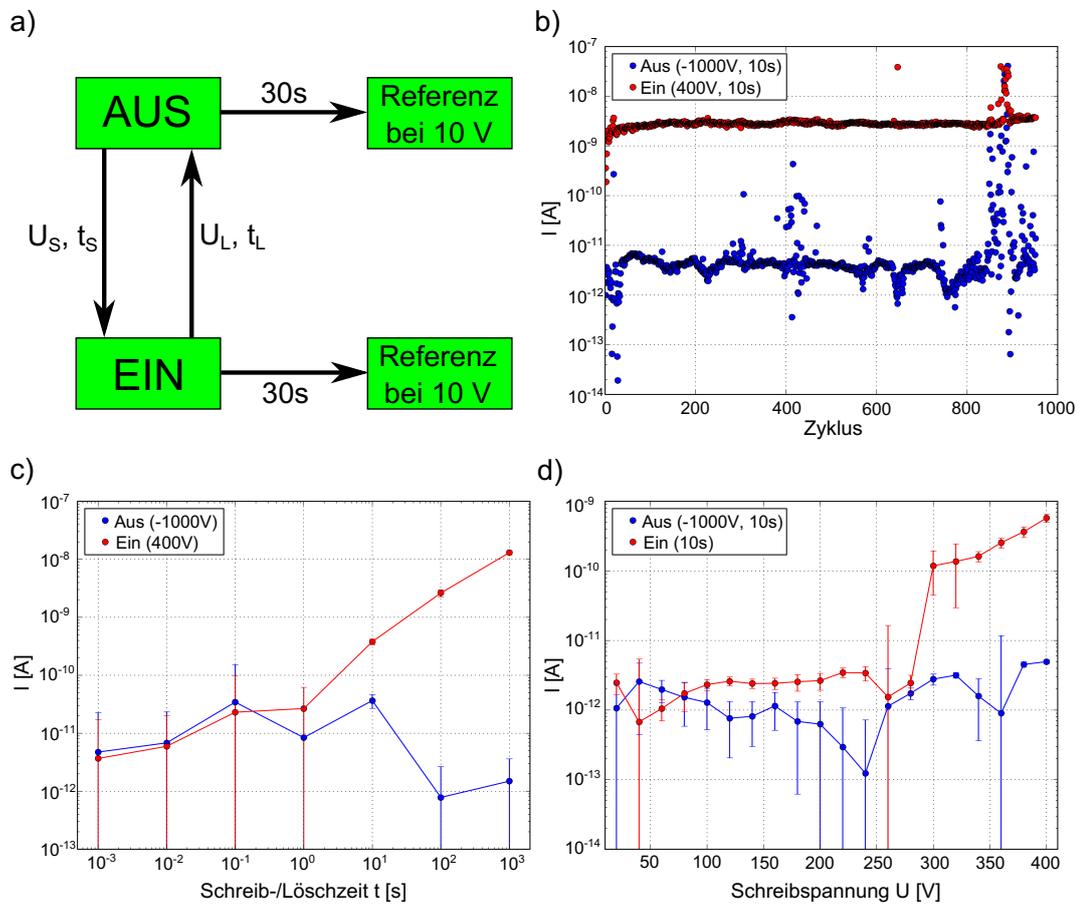


Abbildung 4.14: Umschalten der DW-Leitfähigkeit mit Spannungspulsen: a) Schematische Darstellung des Messprozesses. b) ein- bzw. ausgeschaltete Leitfähigkeit über knapp 1000 Zyklen mit $U_S = 400 V$ und $U_L = -1000 V$, sowie $t_S = t_L = 10 s$. c) Variation der Schreib- bzw. Löschezit $t_S = t_L$ bei $U_S = 400 V$ und $U_L = -1000 V$. Dabei ist jeder einzelne Punkt über 20 Zyklen gemittelt und die Fehlerbalken werden aus der entsprechenden Statistik erstellt. d) Variation der Schreibspannung für die Schreib- und Löschezit $t_S = t_L = 10 s$, sowie die Löschezit $U_L = -1000 V$. Es erfolgte wiederum eine Mittelung über 20 Zyklen und eine statistische Auswertung zur Erstellung der Fehlerbalken.

größer als der gemessene Strom selber ist. Das ist gerade für die angeschalteten Zustand ungewöhnlich, in Anbetracht der geringen Ströme von $\approx 10 \text{ pA}$ jedoch nicht verwunderlich. Für $t_S = t_L = 10 \text{ s}$ wird ein Ein-Aus-Verhältnis von 10 erzielt und die statistische Schwankung sinkt stark. Das bedeutet die Wand braucht ca. 10 s um eine entsprechende Bewegung bei 400 V zu vollziehen. Für längere Zeiten ($10, 100 \text{ s}$) vergrößert sich der Strom im An-Zustand weiter. Zusätzlich verringert sich auch der gemessene Strom im Aus-Zustand, was auf eine unvollständige Löschung der Leitfähigkeit bei einer Zeit von 10 oder weniger Sekunden hindeutet.

Neben der Zeit wird auch der Einfluss der Schreibspannung auf das Ein-Aus-Verhältnis untersucht (Abb. 4.14d). Dabei betragen Schreib- und Löschzeit $t_S = t_L = 10 \text{ s}$ und die Löschspannung wird auf $U_L = -1000 \text{ V}$ festgelegt. Wiederum erfolgt eine Mittelung über 20 Zyklen. Eine klare Separation des an- bzw. ausgeschalteten Zustands erfolgt erst bei $U_S = 300 \text{ V}$. Für höherer Spannungen steigt der Strom zwar weiter an, jedoch ist der Unterschied nicht so groß wie an dieser Schwelle. Scheinbar ist die Zeit, ab einer gewissen Schwellspannung, ein stärkere Einfluss als die Spannung. Das deckt sich mit den Ergebnissen der Spannungsrampen, bei denen, trotz Reduktion der Spannung, der Strom weiter ansteigt.

Abschließend findet eine Betrachtung der Stabilität des ein- und ausgeschalteten Zustands statt. Hierfür wird im Anschluss an den jeweiligen Umschaltvorgang der Zyklus pausiert und die zeitliche Evolution des Stroms bei der Referenzspannung von 10 V aufgezeichnet. Die verwendete Schreib- bzw. Löschspannung beträgt $U_S = 400 \text{ V}$ und $U_L = -1000 \text{ V}$, während die Schreib- und Löschzeit auf $t_S = t_L = 10 \text{ s}$ festgelegt wird. Die Resultate sind in Abb. 4.15 gezeigt. Nach dem Einschaltvorgang (Abb. 4.15a) weist die Probe einen Strom zwischen 2 und 5 nA auf. Die Leitfähigkeit ist für alle 35 gemessenen Zyklen konstant. Die Messzeit nach dem Einschaltvorgang beträgt eine Stunde, während der pro Minute ein Messpunkt aufgenommen wird. Dabei verringert sich mit steigender Zyklenzahl der Strom leicht. Dies ist besser in Abb. 4.15b zu erkennen, welche einige ausgewählte Zyklen zeigt.

Im Anschluss wird die Untersuchung für den Ausschaltvorgang durchgeführt (Abb. 4.15c). Da stärkere Schwankungen im gemessenen Strom auftreten, reduzieren sich die Messintervalle nach dem jeweiligen Ausschaltvorgang auf 5 s

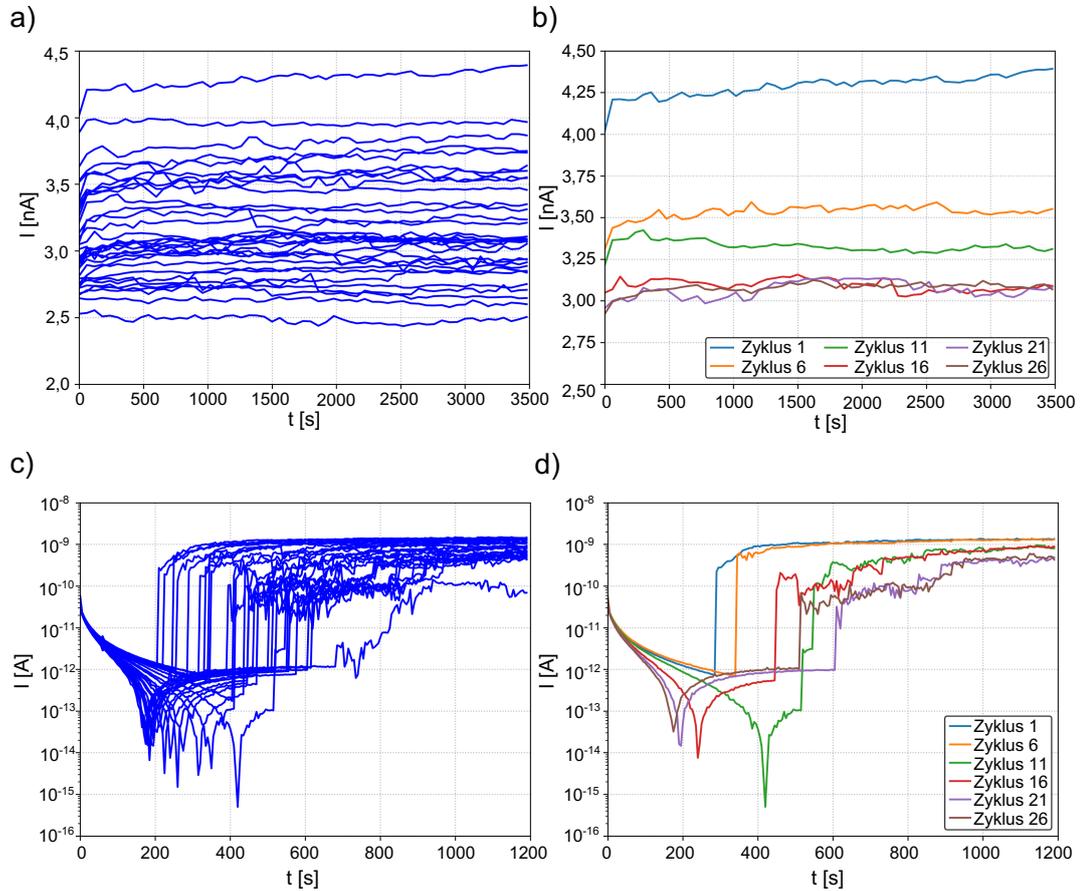


Abbildung 4.15: Langzeitstabilität des Umschaltens mit Spannungspulsen: Die Zyklen werden nach Lös- respektive Schreibvorgang pausiert und für 20 bzw. 60 Minuten beobachtet. Die Schreib- und Löszeit beträgt dabei $t_S = t_L = 10\text{ s}$, während Schreib- bzw. Löschspannung auf $U_S = 400\text{ V}$ und $U_L = -1000\text{ V}$ festgelegt werden. Die Untersuchung findet für Schreiben (a, b) und Löschen (c, d) über jeweils 35 Zyklen statt. Die Abbildungen a) und c) zeigen alle aufgenommenen Zyklen, wohingegen in b) und d) aus der selben Messungen einige ausgewählte Zyklen dargestellt sind.

bei einer Gesamtlaufdauer von 20 Minuten. Alle anderen Parameter werden beibehalten. Direkt nach dem Ausschaltvorgang verringert sich der Strom für alle 35 Zyklen um mehrere Größenordnungen. Dies dauert mindestens 200 s. Damit liegt die übliche Wartezeit von 30 s nach einem Umschaltvorgang genau in diesem Intervall. Im folgenden Bereich zwischen 200 und 600 s steigt die Leitfähigkeit schlagartig an, erreicht $\approx 1 \text{ nA}$ und bleibt bis zur 20. Minute konstant. Damit reduziert sich das Ein-Aus-Verhältnis nach spätestens 20 Minuten auf ≈ 3 . Bei der Betrachtung einiger ausgewählter Zyklen (Abb. 4.15d) kann keine Abhängigkeit des Verhaltens von der Zyklenzahl festgestellt werden. Allerdings bestätigen diese Resultate die Vermutung, dass bei 10 s keine vollständige Löschung der Leitfähigkeit stattfindet.

4.4 Echtzeitbeobachtung von Domänenwänden

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Domänenwände im isolierenden und leitfähigen Zustand ausführlich untersucht. Dabei kommen speziell das AFM und die CSHG-Mikroskopie vor bzw. nach der „Enhancement“-Prozedur zum Einsatz. Durch das Aufbringen und Ätzen der makroskopischen Elektroden sind diese Untersuchungen lange, mehrschrittige Prozesse. Das stellt einen klaren Nachteil gegenüber den Dünnschichtuntersuchungen im AFM dar, welche in sehr schneller Sequenz präpariert werden können. Zusätzlich stehen während der Hochspannungsbehandlung bis jetzt ausschließlich makroskopische Leitfähigkeitsmessungen zur Verfügung. Es fehlt ein Einblick in die Geometrie der DW während ein Feld angelegt ist.

Aktuelle Veröffentlichungen zeigen die Aufnahme dynamischer DW-Prozesse unter verschiedenen Anregungen. So können Veränderungen der Domänenwand durch Temperaturgradienten [13, 162] und elektrische Felder [12] in Echtzeit aufgezeichnet werden. Gerade Lithiumniobat eignet sich für solche Messungen, da die SHG-Antwort sehr groß ist und damit die DW sogar durch dünne Metallelektroden abgebildet werden kann. Ein Teil der gezeigten Ergebnisse ist aus [81] entnommen.

4.4.1 „Enhancement“-Prozedur in 2D

Um die „Enhancement“-Prozedur in Echtzeit zu beobachten, wird das elektrische Feld innerhalb des Aufbaus der CSHG-Mikroskopie angelegt. So können DW-Geometrie und die makroskopische Strom-Spannungs-Charakteristik gleichzeitig vermessen werden. Da einige Parameter wie Geschwindigkeit und Schwellspannung für die Wandbewegung unbekannt sind, wird in den ersten Experimenten auf eine möglichst hohe Bildrate Wert gelegt. Um diese bei geeigneter Auflösung zu erzielen, wird vorerst nur eine Ebene innerhalb des Kristalls observiert, also ein 2D-Scan durchgeführt. Das SHG-Mikroskop nimmt 2 Bilder pro Sekunde auf und die angelegte Spannung des synchronisierten Keithley erhöht sich um $0,5 \text{ V s}^{-1}$. Die Bilder haben eine Auflösung von 1024×1024 Pixeln bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis. Die observierte Ebene liegt $\approx 50 \mu\text{m}$ unterhalb der z^+ -Oberfläche.

Einige ausgewählte Bilder des Experiments sind in Abb. 4.16 zu sehen. Im

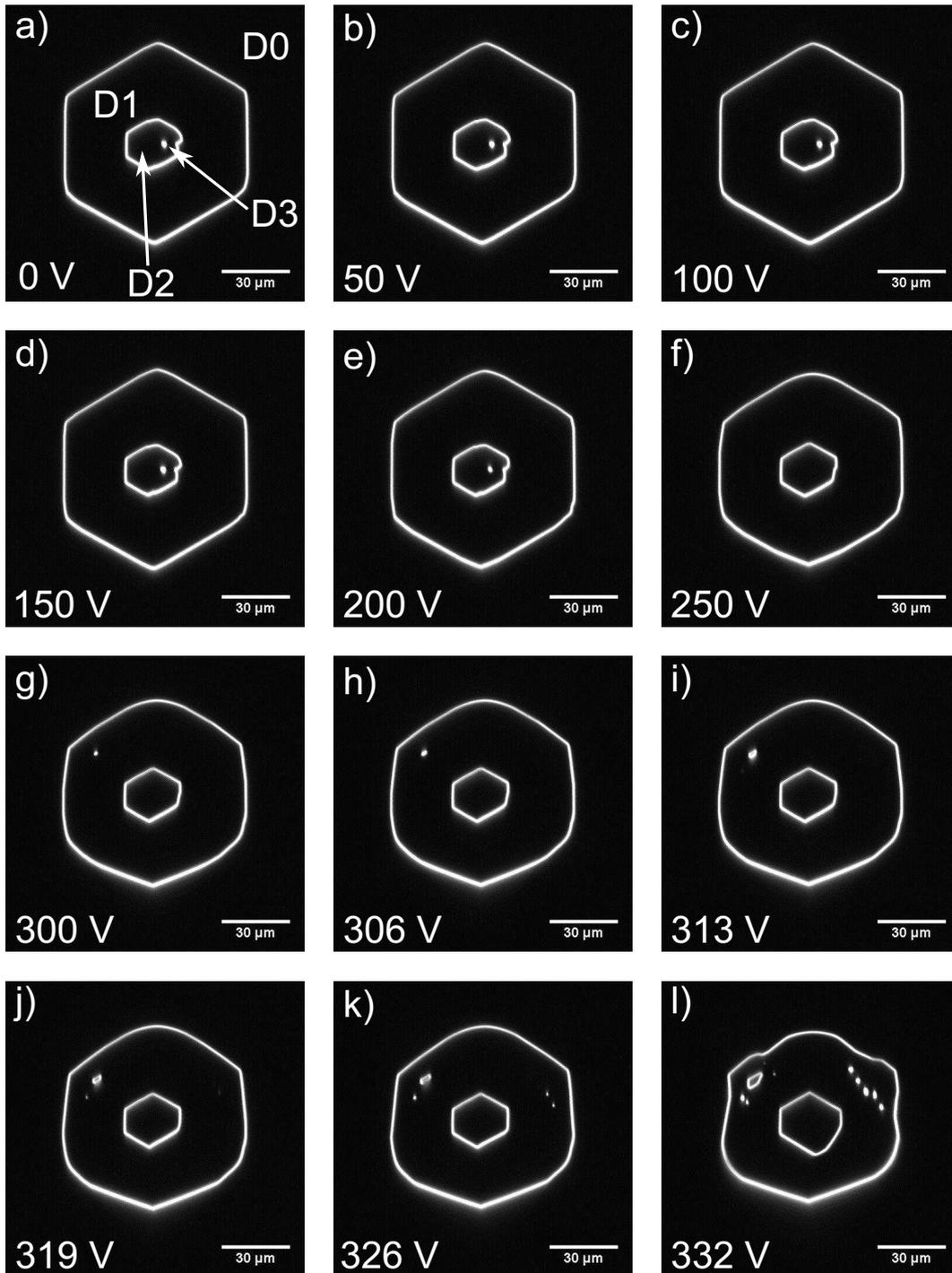


Abbildung 4.16: Echtzeituntersuchung der „Enhancement“-Prozedur in 2D für Spannungen bis zu 332 V. Dabei findet die Observation 50 μm unterhalb der z^+ -Oberfläche statt. Die angelegte Polarität der Spannung lässt die Domänen D1 und D3 schrumpfen, während D0 und D2 wachsen.

ursprünglichen Zustand misst die Domäne (D1) ca. $70 \mu m$ im Durchmesser, ist hexagonal und beherbergt eine weitere Domäne (D2) in ihrem Inneren. Diese beinhaltet sogar eine zusätzliche sehr kleine Domäne (D3). Die Spannung ist, wie üblich für die „Enhancement“-Prozedur, so angelegt, dass Domäne D1 und D3 schrumpfen, während D0 bzw. D2 wachsen. Für Spannungen zwischen 0 und $150 V$ (a-d) ist keine signifikante Änderung festzustellen. Bei $200 V$ (e) tritt eine leichte Rundung der Ecken von Domäne D1, während D3 sich verkleinert. Im Anschluss ($250 V$, f) verschwindet D3 vollständig und D1 wird zunehmend runder. Zusätzlich bildet D2 eine hexagonale Form aus. Ein weiterer Zuwachs der Spannung ($300-326 V$, g-k) erzeugt zusätzliche Domänen im Inneren von D1. Schlussendlich kollabiert die Form der Domäne D1 bei $332 V$ und das elektrische Feld wird abgeschaltet. Damit bildet sich nicht, wie es nach vorangegangenen Resultaten zu erwarten wäre (siehe Abb. 4.2b, d und [136]), eine dreieckige Form aus.

Eine vollständige Strom-Spannungs-Kurve der „Enhancement“-Prozedur, sowie eine anschließende Referenzmessung sind in Abb. 4.17 gezeigt. Bei der

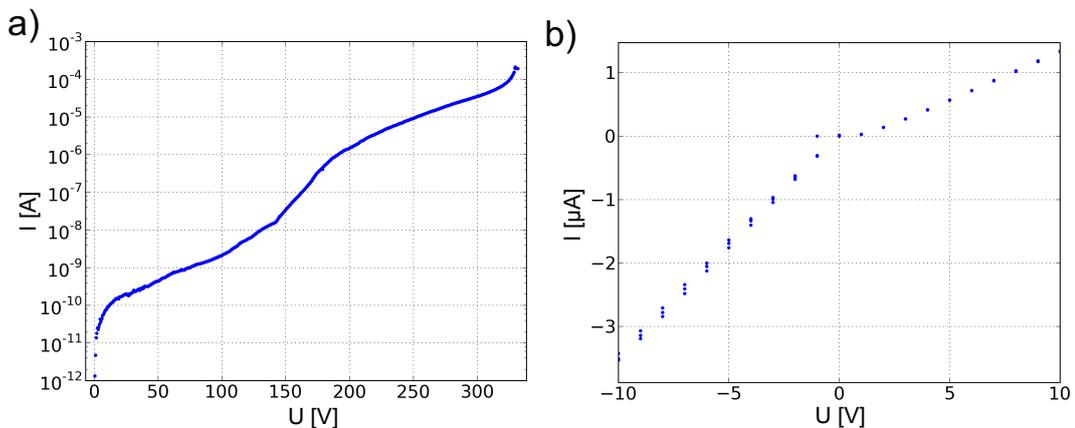


Abbildung 4.17: Strom-Spannungs-Charakteristik der Echtzeituntersuchung in 2D: a) „Enhancement“-Prozedur. b) Referenz.

Hochspannungsbehandlung (Abb. 4.17a) ist auffällig, dass bereits niedrige Spannungen zu sehr hohen Strömen führen. So ist bei $332 V$ bereits ein Strom von $> 10^{-4} A$ zu messen. Das übersteigt z.B. die in Abb. 4.1a gezeigten Probe 1 und 2 bei gleicher Spannung um 4 Größenordnungen. Der hohe Strom während der „Enhancement“-Prozedur spiegelt sich auch in der Referenz wider. Diese

leitet bei einer Spannung von 10 V mehr als $1\ \mu\text{A}$ und bei -10 V sogar $3,5\ \mu\text{A}$. Neben dem 2D-Echtzeit-Scan wurden sowohl vor als auch nach der „Enhancement“-Prozedur 3D-Bilder der Domäne erstellt (Abb. 4.18a, b). Vor der Hochspannungsbehandlung weist die Domäne wie üblich äußerst geringe lokale Neigungswinkel auf. Die durchschnittliche Inkliniation beträgt $-0,5^\circ$, d.h. an der Wand herrscht vornehmlich t2t-Konfiguration. Nach der „Enhancement“-Prozedur steigt der mittlere Neigungswinkel auf 1° . Damit liegt, wie erwartet, hauptsächlich h2h-Konfiguration im leitfähigen Zustand der Domäne vor. Es ist eine besonders starke Verformung nahe der z^- -Oberfläche zu beobachten. Hier ist die große Domäne in einzelne Spitzen zerfallen. Diese besitzen in Oberflächennähe hohe, positive Neigungswinkel und begünstigen somit die Ladungsträgerinjektion bzw. -extraktion. Neben den Spitzen existieren auch noch röhrenartige Gebilde. Diese weisen nahezu keine Neigung auf und sind entlang der weniger mobilen $+Y$ -Ecken zu finden. In der Mitte des Kristalls vereinigen sich die Spitzen und Röhren zu einer geschlossenen Domäne. In diesem Bereich ist eine besonders starke Wandneigung von bis zu 5° zu finden. Die Ebene der 2D-Echtzeitmessung (schwarze Linie) liegt leicht oberhalb hiervon. Nahe der z^+ -Seite behält die Domäne weitestgehend ihre hexagonale Form, jedoch sind gerade entlang der Ecken h2h-Wände mit hoher Inkliniation entstanden. Die starke Verformung der „Enhancement“-Prozedur entspricht nicht den vorangegangenen Ergebnissen, insbesondere in Anbetracht der relativ niedrigen Spannungen von maximal 332 V . Allerdings wurde in der Betrachtung bis jetzt ein Faktor außer Acht gelassen. Innerhalb von D1 befindet sich eine zusätzliche Domäne D2. Ein Schnitt durch D1 (entlang der z -Achse, Abb. 4.18c) zeigt, dass D2 den gesamten Kristall penetriert. Das gilt sowohl für vor (links) als auch nach (rechts) der Hochspannungsbehandlung. Speziell nahe der z^- Seite zeigt sich nach der „Enhancement“-Prozedur ein interessantes Verhalten. Hier wächst D2 stark, während D1 bedeutend kleiner wird, bis sich beide Domänen treffen. Damit verbinden sich zwei Domänenwände zu einer einzelnen, die sich lokal sogar von der z^+ -Seite ablöst. Es ist naheliegend, dass die zusätzliche Domäne D2 für das veränderte Verhalten während der Hochspannungsbehandlung verantwortlich ist.

Anhand der aufgenommenen Ergebnisse kann die DW-Geschwindigkeit in LNO abgeschätzt werden. Während der „Enhancement“-Prozedur besitzen die mobi-

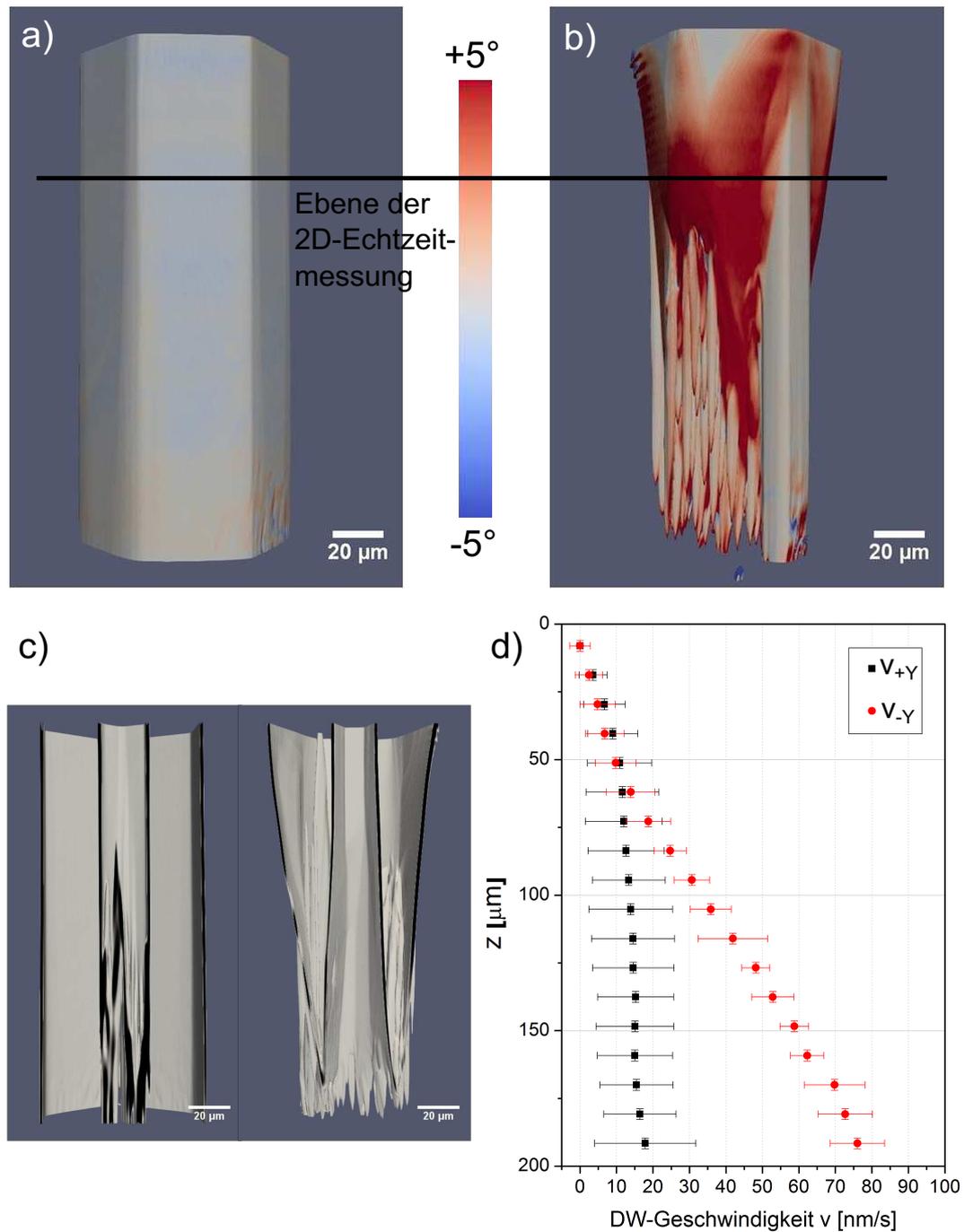


Abbildung 4.18: 3D Bilder zur Echtzeituntersuchung in 2D: a) davor und b) danach. Die Ebene der Echtzeitmessung ist schwarz eingezeichnet. c) Schnitt durch die Domäne entlang der z -Achse vor (links) und nach (rechts) der „Enhancement“-Prozedur. d) Auswertung der mittleren Wandgeschwindigkeit über den gesamten Prozess in Abhängigkeit der kristallographischen Richtung, sowie der lateralen Position im Kristall z . Grafiken a, b und d wurden aus [81] entnommen.

leren -Y-Ecken eine maximale Geschwindigkeit von $v_{-Y,max} = 300 \text{ nms}^{-1}$. Entlang der +Y-Richtung beläuft sich die größte gemessene Geschwindigkeit auf $v_{+Y,max} = 250 \text{ nms}^{-1}$. Zusätzlich findet eine Betrachtung der mittlere Wandgeschwindigkeit über den gesamten Prozess statt (Abb. 4.18d). Dafür werden die dreidimensionalen Scans vor und nach der Hochspannungsbehandlung herangezogen. Da die Geschwindigkeit der Wandbewegung für verschiedene Spannungswerte starke Differenzen aufweist, besitzt der Mittelwert nur bedingte Aussagekraft. Allerdings kann der Unterschied zwischen den kristallographischen Richtungen für die jeweilige Tiefen sehr klar dargestellt werden. Nahe der z^- -Seite ($z = 200 \mu\text{m}$) ist die mittlere Wandgeschwindigkeit am höchsten. Entlang der kristallographischen -Y-Richtung ist sie vier mal höher als in +Y-Richtung. Auf dem Weg zur z^+ -Oberfläche reduzieren sich sowohl die Wandgeschwindigkeit, als auch die Diskrepanz zwischen den kristallographischen Richtungen. Dabei ist der Geschwindigkeitsgradient entlang der z-Achse für die -Y-Richtung außerordentlich groß ($v_{-Y}(z = 192 \mu\text{m}) \approx 75 \text{ nms}^{-1}$, $v_{-Y}(z = 8 \mu\text{m}) \approx 0 \text{ nms}^{-1}$), während die Abnahme für die +Y-Richtung deutlich geringer ist ($v_{+Y}(z = 192 \mu\text{m}) \approx 18 \text{ nms}^{-1}$, $v_{+Y}(z = 8 \mu\text{m}) \approx 0 \text{ nms}^{-1}$). Nahe der z^+ -Seite verharrt die DW an der selben Stelle. Bei $z = 50 \mu\text{m}$ liegt die durchschnittliche Geschwindigkeit der Wand bei $v_{-Y} = 11 \text{ nms}^{-1}$ und ist damit ungefähr 30 mal kleiner als die maximal gemessene Geschwindigkeit. Wird dieser Faktor auf $z = 192 \mu\text{m}$ übertragen, so erhält man als Abschätzung für die maximale Wandgeschwindigkeit $v_{-Y,max}(z = 192 \mu\text{m}) \approx 2,25 \mu\text{ms}^{-1}$.

4.4.2 Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur in 2D

In Abschnitt 4.3 wurden einige Experimente zur Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur vorgestellt. Zu der verwendeten Probe existieren nur makroskopische Messdaten und eine Visualisierung fehlt vollständig. In diesem Abschnitt soll mit Hilfe der Echtzeitmessung im CSHG-Mikroskop ein Einblick in die Prozesse gewährt werden. Dazu findet die Probe des vorangegangenen Abschnitts Anwendung. Die Prozessparameter für das Multimeter und CSHG-Mikroskop bleiben erhalten, es wird lediglich die Polarität der Spannung umgekehrt.

Die Ergebnisse der Messung sind in Abb. 4.19 gezeigt. Der Ausgangszustand der Probe (a) entspricht dem Bild am Ende der „Enhancement“-Prozedur. Neben D0, D1 und D2 sollen zusätzlich noch die gekennzeichneten Domä-

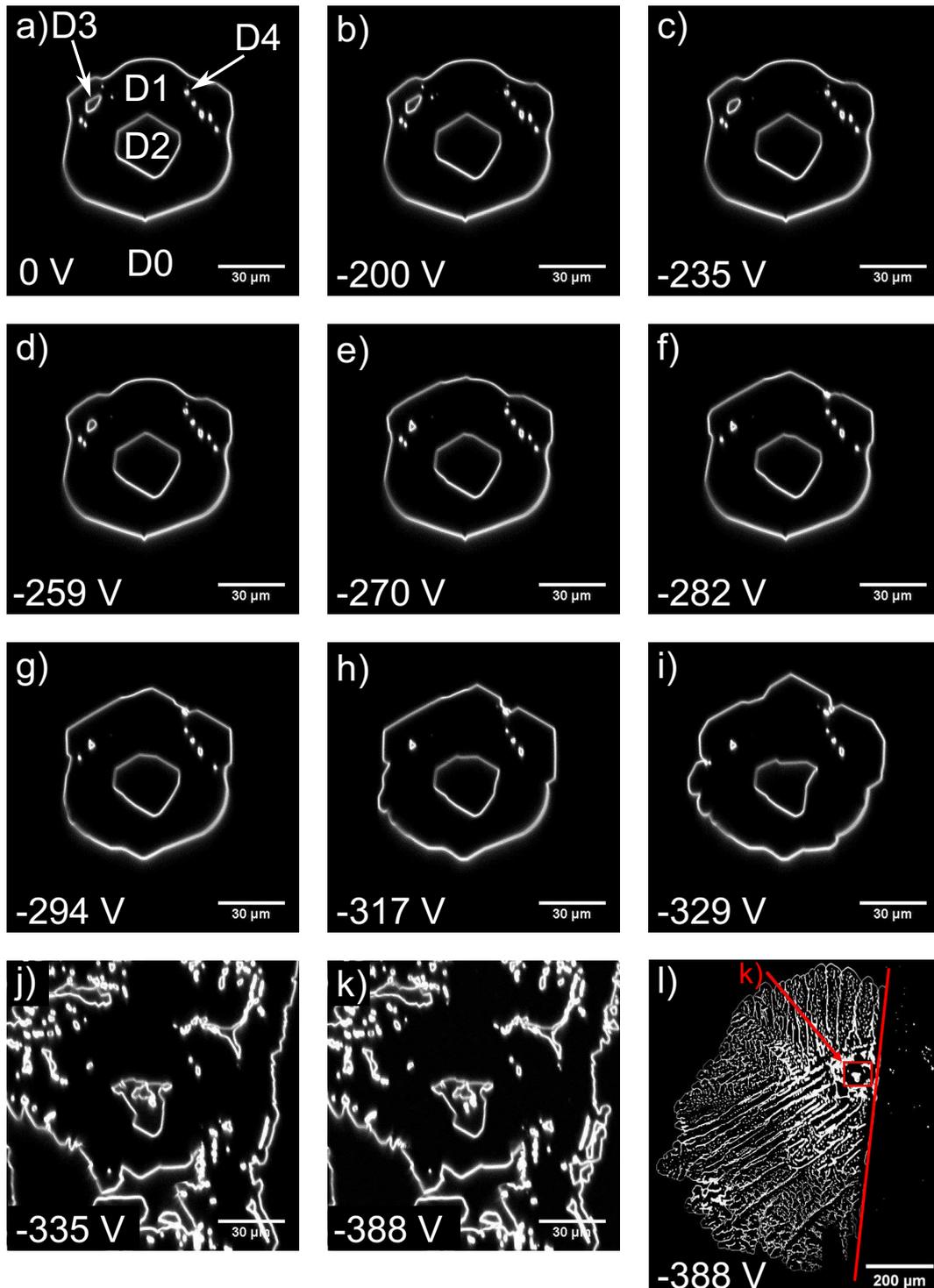


Abbildung 4.19: Echtzeituntersuchung der Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur in 2D: Die Polarität der Spannung lässt Domäne D1 wachsen, während alle anderen schrumpfen. Bei -335 V (j) entstehen neue Domänen, die den Bildausschnitt der Messung überschreiten. In l) ist die Gesamtheit der entstandenen Domänen gezeigt, das rote mit k) markierte Kästchen stellt den Bereich des ursprünglich Scans dar. Die rote Linie kennzeichnet die Grenze der makroskopischen Elektrode.

nen D3 bzw. D4 betrachtet werden. Bei der gegebenen Polarität der Spannung schrumpfen alle Domänen abgesehen von D1, welche im Gegensatz dazu wächst. Bis ca. -200 V (b) ist die Domänenstruktur stabil. Anschließend verschwinden kleinere Domänen oberhalb von D3 (-235 V , c). Danach verkleinert sich D3 zunehmend und die obere Ecke von D1 wandert nach außen (-259 bis -282 V , d-f). Damit wird die Form der Domäne D1 wieder hexagonaler. Zusätzlich verschmilzt die DW von D4 mit der von D1. In der Folge verschwinden einige kleinere Domänen und D1 wächst näher an die originäre hexagonale Form (-294 bis -317 V , g bzw. h). Die weitere Erhöhung des elektrischen Feldes führt zu einer starken Verformung der Domäne D1 (-329 V , i), bis sie schließlich bei -335 V in eine Vielzahl Domänen expandiert (j), die den gesamten Bildbereich einnehmen und noch darüber hinaus gehen. Der gemessene Bildausschnitt zeigt bei einer Spannungserhöhung bis zu -388 V keine signifikante Veränderung mehr (k). Die Domäne D1 ist deutlich gewachsen und so verformt, dass sie kaum noch zu erkennen ist. Auch D2 zeigt sich stark verändert. Einzige Domäne D3 behält Position und Größe bei. Abbildung 4.19l zeigt das ganze Ausmaß der entstanden Domänenstruktur. Diese ist um ein Vielfaches größer als der ursprüngliche $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ Ausschnitt (rotes Kästchen). Der Hauptteil der Domänennukleation findet unterhalb der metallischen Elektrode statt. Deshalb entsteht an der rechten Seite eine klar abgegrenzte Kante (rote Linie), jenseits derer nur wenige, vereinzelte Domänen liegen.

In Abbildung 4.20 ist die Strom-Spannungs-Kurve während der Echtzeitobservation im CSHG-Mikroskop zu sehen. Der Stromzuwachs ist besonders zwischen 0 und -50 V hoch, während die Domänenstruktur nahezu unverändert bleibt. Bis ca. -370 V erfolgt nur eine marginale Steigerung des Stroms. Das ist speziell für Spannungen zwischen -294 und -335 V verwunderlich, da hier starke Bewegungen der Domänenwand, sowie Nukleationen zu beobachten sind. Bei -370 V ist ein letzter Sprung der Leitfähigkeit zu erkennen, wodurch der maximal gelieferte Strom der Spannungsquelle erreicht wird. Die Ergebnisse sind an dieser Stelle äußerst schwer zu interpretieren, da ein Großteil der zusätzlich nukleierten Domänen außerhalb des Messbereichs liegt und nur eine einzelne Ebene untersucht wird. Im folgenden Abschnitt soll deshalb eine Untersuchung der Dynamik in drei räumlichen Dimensionen erfolgen.

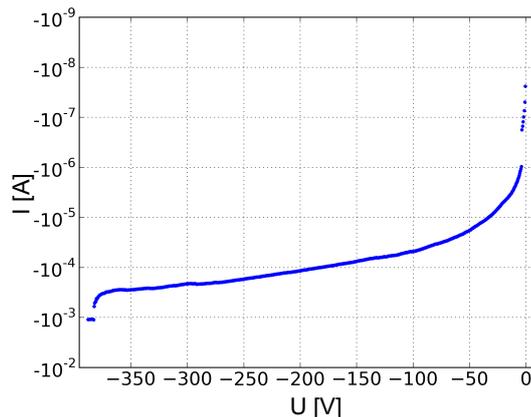


Abbildung 4.20: Strom-Spannungs-Charakteristik während der Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur.

4.4.3 Domänenwand-Dynamik in 3D

Bei einer 3D-Untersuchung im CSHG-Mikroskop werden mehrere Ebenen der Probe gescannt, anschließend übereinander gelegt und per Auswertungssoftware zu einem Objekt zusammengesetzt. Die Genauigkeit der Rekonstruktion ist von der Anzahl der Ebenen abhängig. Im Rahmen einer Echtzeitmessung soll die Messzeit pro 3D-Bild möglichst gering sein und entsprechend muss ein geeigneter Kompromiss zwischen räumlicher und zeitlicher Messgenauigkeit gefunden werden. In der vorgestellten Messung wurden 18 Ebenen gescannt, wobei jeweils eine Ebene oberhalb bzw. unterhalb des Kristalls liegt. Das bedeutet innerhalb der Probe befinden sich 16 Ebenen. Diese werden mit einer Auflösung von 512×512 px aufgezeichnet. Die benötigte Zeit pro Ebene liegt bei $\approx 0,5$ s. Ein vollständiges dreidimensionales Bild wird in 11 s aufgezeichnet. Das Keithley Multimeter läuft wieder synchronisiert zum CSHG-Mikroskop und fährt eine Spannungsrampe mit einer Steigung von $\pm \frac{5V}{11s}$.

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Der Ausgangszustand der Domäne zeigt die typische hexagonale Form (a). Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beherbergt die Domäne einen Nukleus der den Kristall vollständig durchdringt. Das Anlegen einer positiven Spannung (b-d) führt zu einem Schrumpfprozess der vornehmlich nahe der z^- -Oberfläche stattfindet. An der z^+ -Seite ist die Domäne nahezu unverändert. Die Spannungen werden in dieser Messung bewusst unterhalb von 300 V gehalten, um eine zu starke Verformung der Domäne bzw. ein Verschmelzen der inneren und äußeren

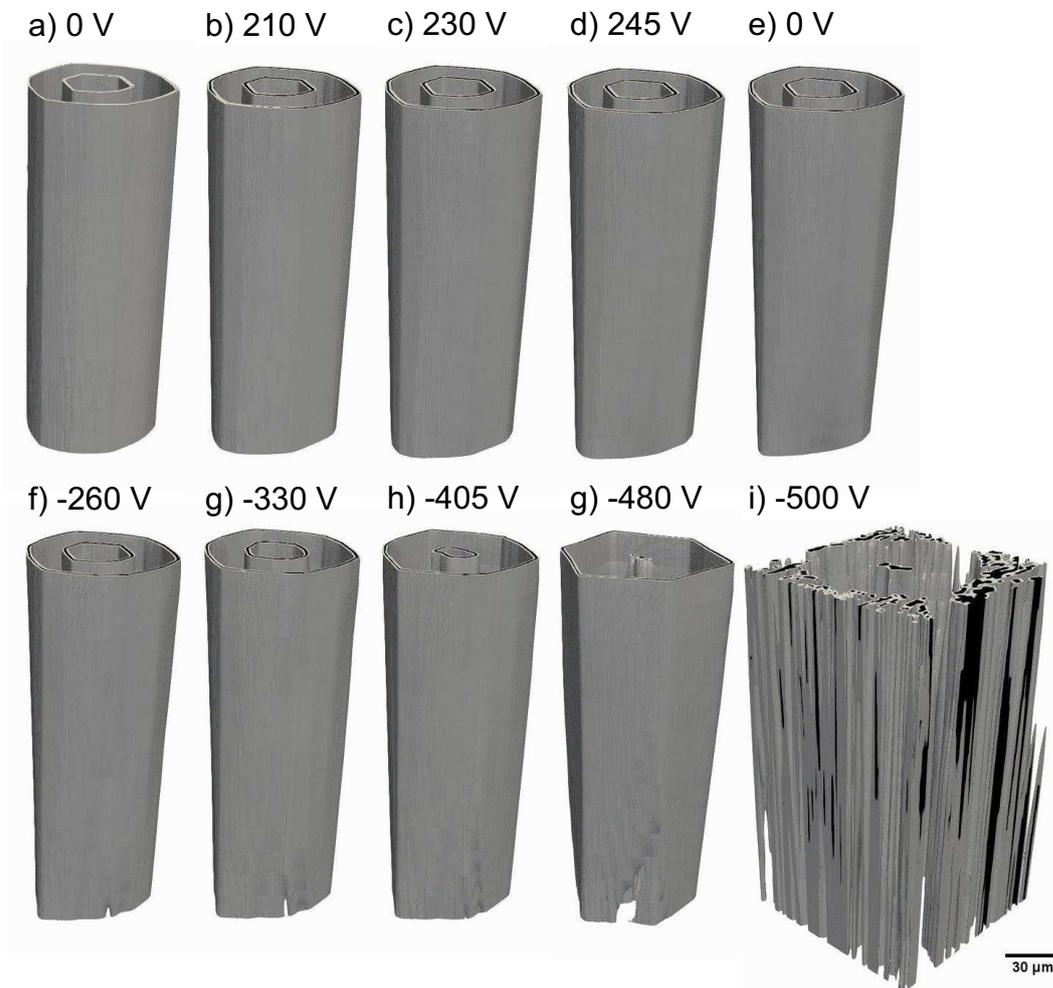


Abbildung 4.21: Echtzeituntersuchung der Domänenwand unter dem Einfluss eines elektrischen Felds in 3D: a-d) „Enhancement“-Prozedur. Im Anschluss an die Aufnahme des Bildes d), wird die Spannung für eine Minute konstant gehalten und dann für e) abgeschaltet. f-i) Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur. Die Lücken an der Unterseite der Domänenwände sind Artefakte der Rekonstruktion, welche aufgrund der niedrigen Ebenenzahl zustande kommen.

ren DW zu vermeiden. Die Spannung beträgt am Ende der Messung für eine Minute konstant auf 245 V , bevor die Spannungsquelle abgeschaltet wird (e). Abbildung 4.21d liegt genau am Anfang dieses Segments mit konstantem elektrischen Feld. Zwischen d und e sind gerade an der Unterseite der gezeigten Domäne Größenunterschiede zu erkennen. Das bestätigt die Vermutung, dass auch bei konstanter Spannung weiterhin eine Bewegung der Domänenwand erfolgt.

Im Anschluss erfolgt eine Invertierung der Spannungspolarität, wodurch die äußere Domäne wächst, während die Innere schrumpft (f-g). Die vereinzelt auftretenden Lücken in der Domänenwand an der unteren Seite sind ein Artefakt der Rekonstruktion, welches aufgrund der geringen Anzahl an Ebenen auftritt. Die 3D-Aufnahmen der wachsenden Domänenwand bringen einige Eigenschaften zum Vorschein die im 2D-Scan nicht sichtbar waren. So zeigt sich, dass die Bewegung der Wand nun hauptsächlich nahe der z^+ -Oberfläche stattfindet, während die z^- -Seite nur kleine Veränderungen aufweist. Dementsprechend ist die Wand in diesem Setup immer auf der Seite des positiven Potentials mobiler. Somit wird die h2h-Konfiguration entlang der Domänenwand unabhängig von der Feldrichtung klar bevorzugt. Da die Probe stets von der selben Seite mit dem Laser durchstrahlt wird, kann auch kein optischer oder thermischer Gradient für diese Beobachtung verantwortlich sein. Bei einer Spannung von -480 V (g) ist die äußere Domäne stark vergrößert und ähnelt einem regelmäßigen Hexagon. Die Wandneigung in diesem Zustand ist maximal. Die innere Domäne erreicht hingegen die minimale Größe an der z^+ Oberfläche. Bei einer Spannung von -500 V ereignet sich dann die Nukleation einer großen Anzahl von Domänen, auch über den untersuchten Bereich hinaus.

Die Strom-Spannungs-Kurven für positive (a) bzw. negative Polarität (b) des elektrischen Feldes sind in Abb. 4.22 gezeigt. Sie ähneln in der Charakteristik den Graphen 4.17a und 4.20. Durch die niedrigere Maximalspannung während der „Enhancement“-Prozedur ist der Stromfluss etwas geringer. Außerdem findet die Nukleation zusätzlicher Domänen erst bei höheren Feldern statt. Die elektrische Wärmeleistung an einem Widerstand setzt sich aus dem Produkt von Spannung und Strom zusammen ($P = U \cdot I$). Für die eher geringen Ströme von $I = 10^{-5}\text{ A}$ bei $U = 500\text{ V}$ handelt es sich zwar nur um $P \approx 5\text{ mW}$, allerdings wird die Energie über den sehr schmalen Bereich der DW ($\approx 10\text{ nm}$ [41])

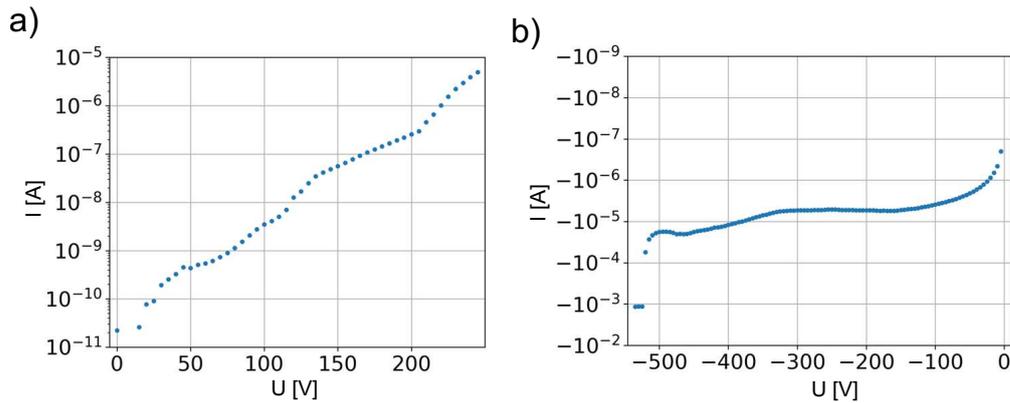


Abbildung 4.22: Strom-Spannungs-Charakteristik der Echtzeituntersuchung in 3D: a) „Enhancement“-Prozedur und b) deren Umkehrung.

dissipiert. Dementsprechend kann von einer lokalen Erwärmung im Bereich der Domänenwand ausgegangen werden. Die Koerzitivfeldstärke von Ferroelektrika sinkt mit steigender Temperatur. So beträgt etwa das Koerzitivfeld in 5 % Mg:LNO bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur noch ein Viertel von dem bei Raumtemperatur [73]. Wird dieser Effekt für die leitfähigen Domänenwände in Betracht gezogen ist es durchaus denkbar, dass nahe der Domänenwand neue Domänen nukleiert werden. Da die Erwärmung nur in direkter Nähe zu einer Domänenwand stattfindet, wird von einem sequentiellen Prozess ausgegangen. Die DWs der neu nukleierten Domänen erhöhen durch das äußere Feld ihre Neigungswinkel und somit die Leitfähigkeit, erwärmen sich, reduzieren das Koerzitivfeld lokal und erzeugen neue Domänen. Das müsste zu einer starken Erhöhung des makroskopisch gemessenen Stroms führen. Dieser Sprung ist in Abb. 4.22b um -520 V zu sehen, wodurch bei -530 V der maximal, lieferbare Strom der Spannungsquelle des Multimeters erreicht wird.

Für die Resultate aus Abschnitt 4.3 sind die 3D-Untersuchungen der DW-Dynamik nur bedingt aufschlussreich. Es zeigt sich, dass die Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur die Wandneigung nicht verringert sondern weiter erhöht (siehe Abb. 4.21). Anschließend werden sogar neue Domänen erzeugt. Allerdings sind die im CSHG-Mikroskop vermessenen Proben bidirektional leitfähig und weisen damit einen klaren Unterschied zu der umschaltbaren unidirektionalen Probe auf. Außerdem ist der Einfluss der zusätzlichen Domänen auf die gesamte Prozedur ungeklärt.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die Schaffung eines Verfahrens zur Erzeugung leitfähiger Domänenwände in 5 mol% magnesiumdotierten Lithiumniobat war das primäre Ziel dieser Dissertation. Die „Enhancement“-Prozedur bietet neben der Einfachheit in der Anwendung einen hohen Grad an Verlässlichkeit. Dabei wird eine Spannung im Bereich einiger 100 V an zwei makroskopische Elektroden angelegt, bis sich die Leitfähigkeit im gewünschte Maß erhöht hat. Diese Veränderung ist nachhaltig und spiegelt sich auch für niedrigere Referenzspannungen (z.B. 10 V) wieder. Der Strom kann sich dabei leicht um 4-5 Größenordnungen steigern [51].

Werden die Elektroden abgeätzt, können AFM Messungen erfolgen, welche eine klare Lokalisation des Stroms entlang der DW zeigten. Zusätzlich ist die Form der Domäne durch die „Enhancement“-Prozedur stark verzerrt. Die Y-Ecken der hexagonalen Struktur erweisen sich als außerordentlich mobil. Da das AFM nur oberflächliche Informationen bietet, wurden zusätzliche Untersuchungen mittels Cerenkov-SHG-Mikroskopie durchgeführt. Die Topologie der Domäne hat bei der Hochspannungsbehandlung auch innerhalb des Kristalls nachhaltige Veränderungen erfahren. So sind die üblicherweise niedrigen Inklinationswinkel ($\alpha \approx \pm 0,25^\circ$) deutlich angewachsen (bis zu $\alpha = 6^\circ$). Der Anteil an h2h-Segmenten erhält starken Zuwachs und überwiegt damit die t2t-Segmente deutlich. Speziell die oberflächennahe Neigung der Wand weist große Übereinstimmungen mit den lokalen Strömen des cAFM auf. Entsprechend kann auf eine Korrelation der Injektionsbarriere des Metalls-DW-Interfaces und der oberflächennahen Inklination geschlossen werden. Für eine genauere Un-

tersuchung dieses qualitativen Zusammenhangs erfolgte durch Wolba et al. die Simulation der DW in Form eines Widerstandnetzwerks [169]. Dieses bestätigt die veränderten Neigungswinkel der Domänenwand als Ursache für die erhöhte Leitfähigkeit.

Nachfolgend wurden die Prozessparameter der „Enhancement“-Prozedur untersucht. Das Metall der Elektrode scheint für die Nachhaltigkeit der Prozedur von entscheidender Bedeutung zu sein. Während Chrom-Elektroden lang anhaltende, hohe Leitfähigkeiten von bis zu einem halben Jahr garantieren, sind für Kupfer-Kontakte nur wenige Stunden vergrößerte Ströme festzustellen. Dies befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Werner et al. [167]. Auch die Polungsmethode scheint die Funktionalität der „Enhancement“-Prozedur zu beeinflussen. Mit Flüssigelektroden und Laserunterstützung gepolte Domänen zeigen große Resonanz auf die Behandlung mit Hochspannungen, während sich die Leitfähigkeit drahtgepolter Domänenwände nicht weiter erhöhen lässt. Allerdings weisen letztgenannte bereits im nativen Zustand messbare Leitfähigkeiten auf. Eine Erhöhung der Magnesiumdotierung auf 7 mol% verändert das Ergebnis der „Enhancement“-Prozedur nicht. Für das kristallografisch verwandte Lithiumtantalat führte die Anwendung der Hochspannungsbehandlung zu keiner erhöhten Leitfähigkeit. Als Grund hierfür wird die, im Vergleich zum Mg:LNO, veränderte Defektstruktur des verwendeten kongruenten LTO-Kristalls angesehen.

Für einen 5% Mg:LNO Kristall konnte eine Umkehrung der „Enhancement“-Prozedur gezeigt werden. Dabei ist es durch Hochspannungen unterschiedlicher Polarität möglich, die Leitfähigkeit sequentiell an- und wieder auszuschalten. Es wurden sowohl Spannungsrampen als auch Spannungspulse verwendet. Für letztere zeigt sich bei einer Pulslänge von 10 s eine effektive Einschaltsschwelle von 300 V. Für eine Einschaltspannung von 400 V ist zur Separation des Stroms zwischen ein- und ausgeschaltetem Zustand eine Pulszeit von 10 s erforderlich.

Ein abschließender Einblick in die „Enhancement“-Prozedur erfolgte durch eine Echtzeitbetrachtung der Dynamik im CSHG-Mikroskop. Hierzu wurde über makroskopische Elektroden ein elektrisches Feld an die Probe angelegt und der Stromfluss, sowie die Geometrie der DWs vermessen. Dies erfolgte sowohl in 2D (2 Bilder pro Sekunde) als auch in 3D (1 Bild pro 11 Sekunden). Es zeigte

sich erneut, dass die Mobilität der DWs entlang $-Y$ -Ecken deutlich höher ist, als an den $+Y$ -Ecken. Außerdem gibt es einen Geschwindigkeitsgradienten entlang der z -Achse. Am positiven Spannungspol sind die Wände äußerst mobil, während am negativen fast keine Bewegung stattfindet.

Die zuverlässige Erzeugung leitfähiger Domänenwände eröffnet eine Reihe von Möglichkeiten im Rahmen der Nanotechnologie. Sie könnten im einfachsten Fall als schmale Kontaktfläche für andere Bauelemente dienen. In Anbetracht der diversen Eigenschaften des Ladungstransports (unidirektional/ bidirektional, schaltbar) könnten jedoch auch die DWs selbst als funktionales Element Anwendung finden. Dazu müssen jedoch noch eine Reihe weiterer Untersuchungen angestellt werden. Zwar existiert eine Vorstellung, welche Ursachen unidirektionaler bzw. bidirektionaler Transport haben, allerdings sind die Produktionsbedingungen solcher Domänenwände unklar.

Einige Eigenschaften der DWs in LNO sind bis jetzt aufgrund des geringen Ladungstransports nicht oder nur schlecht zu bestimmen gewesen. So eröffnet sich in Zukunft eventuell die Möglichkeit über den Hall-Effekt [26] die Ladungsträgerdichten zu vermessen oder mittels PEEM [118, 119, 107] die Austrittsarbeit an der DW zu ermitteln. Daneben bietet besonders die hochauflösende, dreidimensionale Echtzeituntersuchung mittels CSHG-Mikroskopie langfristig großes Potential für die Untersuchung eines breiten Spektrums von ferroelektrischen Domänenwänden.

Literaturverzeichnis

- [1] Abdi, F., Aillerie, M., Bourson, P. & Fontana, M. D. Defect structure in Mg-doped LiNbO₃: Revisited study. *Journal of Applied Physics*, 106(3):033519, 2009. doi: 10.1063/1.3190534.
- [2] Abdi, F., Fontana, M. D., Aillerie, M. & Bourson, P. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO₃ and its relationship to optical properties. *Applied Physics A*, 83(3):427, 2006. doi: 10.1007/s00339-006-3565-5.
- [3] Abplanalp, M., Eng, L. M. & Günter, P. Mapping the domain distribution at ferroelectric surfaces by scanning force microscopy. *Applied Physics A*, 66(7):S231, 1998. doi: 10.1007/s003390051136.
- [4] Abrahams, S. C., Kurtz, S. K. & Jamieson, P. B. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics. *Physical Review*, 172(2):551, 1968. doi: 10.1103/PhysRev.172.551.
- [5] Abrahams, S. C. & Marsh, P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 42(1):61, 1986. doi: 10.1107/S0108768186098567.
- [6] Abrahams, S. C., Reddy, J. M. & Bernstein, J. L. Ferroelectric lithium niobate. 3. single crystal x-ray diffraction study at 24°C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6-7):997, 1966. doi: 10.1016/0022-3697(66)90072-2.
- [7] Agero, U., Mesquita, L. G., Neves, B. R. A., Gazzinelli, R. T. & Mesquita, O. N. Defocusing microscopy. *Microscopy research and technique*, 65(3):159, 2004. doi: 10.1002/jemt.20117.

- [8] Aird, A. & Salje, E. Enhanced reactivity of domain walls in WO_3 with sodium. *The European Physical Journal B*, 15(2):205, 2000. doi: 10.1007/s100510051117.
- [9] Aird, A. & Salje, E. K. H. Sheet superconductivity in twin walls: experimental evidence of WO_{3-x} . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(22):L377, 1998. doi: 10.1088/0953-8984/10/22/003.
- [10] Akhmadullin, I. S., Golenishchev-Kutuzov, V. A., Migachev, S. A. & Mironov, S. P. Low-temperature electrical conductivity of congruent lithium niobate crystals. *Physics of the Solid State*, 40(7):1190, 1998. doi: 10.1134/1.1130517.
- [11] Armstrong, J. A., Bloembergen, N., Ducuing, J. & Pershan, P. S. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical Review*, 127(6):1918, 1962. doi: 10.1103/PhysRev.127.1918.
- [12] Ayoub, M., Futterlieb, H., Imbrock, J. & Denz, C. 3D imaging of ferroelectric kinetics during electrically driven switching. *Advanced Materials*, 29(5), 2017. doi: 10.1002/adma.201603325.
- [13] Ayoub, M., Imbrock, J. & Denz, C. Ferroelectric domain diagnostics near the phase transition by Čerenkov second-harmonic generation. *Optical Materials Express*, 7(9):3448, 2017. doi: 10.1364/OME.7.003448.
- [14] Balke, N., Winchester, B., Ren, W., Chu, Y. H., Morozovska, A. N., Eliseev, E. A., Huijben, M., Vasudevan, R. K., Maksymovych, P., Britson, J., Jesse, S., Kornev, I., Ramesh, R., Bellaiche, L., Chen, L. Q. & Kalinin, S. V. Enhanced electric conductivity at ferroelectric vortex cores in BiFeO_3 . *Nature Physics*, 8(1):81, 2012. doi: 10.1038/nphys2132.
- [15] Ballman, A. A. Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(2):112, 1965. doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb11814.x.
- [16] Barry, I. E., Ross, G. W., Smith, P. G., Eason, R. W. & Cook, G. Microstructuring of lithium niobate using differential etch-rate between inverted and non-inverted ferroelectric domains. *Materials Letters*, 37(4-5):246, 1998. doi: 10.1016/S0167-577X(98)00100-1.

- [17] Barry, I. E., Ross, G. W., Smith, P. G. R. & Eason, R. W. Ridge waveguides in lithium niobate fabricated by differential etching following spatially selective domain inversion. *Applied Physics Letters*, 74(10):1487, 1999. doi: 10.1063/1.123589.
- [18] Bergman, J. G., Ashkin, A., Ballman, A. A., Dziedzic, J. M., Levinstein, H. J. & Smith, R. G. Curie temperature, birefringence, and phase-matching temperature variations in LiNbO_3 as a function of melt stoichiometry. *Applied Physics Letters*, 12(3):92, 1968. doi: 10.1063/1.1651912.
- [19] Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber Ch. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930, 1986. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [20] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57, 1982. doi: 10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [21] Borchardt-Ott, W. & Sowa, H. *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-34811-2.
- [22] Bordui, P. F., Norwood, R. G., Jundt, D. H. & Fejer, M. M. Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals. *Journal of Crystal Growth*, 71(2):875, 1992. doi: 10.1063/1.351308.
- [23] Brown, E., McKee, T., diTomaso, E., Pluen, A., Seed, B., Boucher, Y. & Jain, R. K. Dynamic imaging of collagen and its modulation in tumors in vivo using second-harmonic generation. *Nature medicine*, 9(6):796, 2003. doi: 10.1038/nm879.
- [24] Bryan, D. A., Gerson, R. & Tomaschke, H. E. Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 44(9):847, 1984. doi: 10.1063/1.94946.
- [25] Bryan, D. A., Rice, R. R., Gerson, R., Tomaschke, H. E., Sweeney, K. L. & Halliburton, L. E. Magnesium-doped lithium niobate for higher optical power applications. *Optical Engineering*, 24(1), 1985. doi: 10.1117/12.7973440.

- [26] Campbell, M. P., McConville, J. P. V., McQuaid, R. G. P., Prabhakaran, D., Kumar, A. & Gregg, J. M. Hall effect in charged conducting ferroelectric domain walls. *Nature Communications*, 7:13764, 2016. doi: 10.1038/ncomms13764.
- [27] Cardona, M., Fulde, P., von Klitzing, K., Merlin, R., Queisser, H.-J., Störmer, H., Tsuda, N., Nasu, K., Fujimori, A. & Siratori, K. *Electronic conduction in oxides*. Springer Berlin Heidelberg, 2000. doi: 10.1007/978-3-662-04011-9.
- [28] Carruthers, J. R., Peterson, G. E., Grasso, M. & Bridenbaugh, P. M. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 42(5):1846, 1971. doi: 10.1063/1.1660455.
- [29] Catalan, G., Scott, J. F., Schilling, A. & Gregg, J. M. Wall thickness dependence of the scaling law for ferroic stripe domains. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(2):022201, 2007. doi: 10.1088/0953-8984/19/2/022201.
- [30] Cherenkov, P. A. Visible emission of clean liquids by action of gamma radiation. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 2, (2):451, 1934.
- [31] Cherifi-Hertel, S., Bulou, H., Hertel, R., Taupier, G., Dorkenoo, K. D. H., Andreas, C., Guyonnet, J., Gaponenko, I., Gallo, K. & Paruch, P. Non-Ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy. *Nature Communications*, 8:15768, 2017. doi: 10.1038/ncomms15768.
- [32] Crassous, A., Sluka, T., Tagantsev, A. K. & Setter, N. Polarization charge as a reconfigurable quasi-dopant in ferroelectric thin films. *Nature Nanotechnology*, 10(7):614, 2015. doi: 10.1038/nnano.2015.114.
- [33] Curie, J. & Curie, P. Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces. *Bulletin de la Societe de Minerologie de France*, 3:90, 1880.
- [34] Curie, J. & Curie, P. Contractions and expansions produced by voltages in hemihedral crystals with inclined faces. *Comptes Rendus*, (93):1137, 1881.

- [35] Daimon, Y. & Cho, Y. Cross-sectional observation of nanodomain dots formed in both congruent and stoichiometric LiTaO₃ crystals. *Applied Physics Letters*, 90(19):192906, 2007. doi: 10.1063/1.2737906.
- [36] Dolino, G. Direct observation of ferroelectric domains in TGS with second-harmonic light. *Applied Physics Letters*, 22(4):123, 1973. doi: 10.1063/1.1654581.
- [37] Donnerberg, H. Comments on the defect chemistry of magnesium-doped lithium niobate (LiNbO₃). *Journal of Solid State Chemistry*, 123(2):208, 1996. doi: 10.1006/jssc.1996.0170.
- [38] Donnerberg, H., Tomlinson, S. M., Catlow, C. R. A. & Schirmer, O. F. Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO₃ crystals. *Physical Review B*, 40(17):11909, 1989. doi: 10.1103/PhysRevB.40.11909.
- [39] Donnerberg, H., Tomlinson, S. M., Catlow, C. R. A. & Schirmer, O. F. Computer-simulation studies of extrinsic defects in LiNbO₃ crystals. *Physical Review B*, 44(10):4877, 1991. doi: 10.1103/PhysRevB.44.4877.
- [40] Eliseev, E. A., Morozovska, A. N., Svechnikov, G. S., Gopalan, V. & Shur, V. Y. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors. *Physical Review B*, 83(23):235313, 2011. doi: 10.1103/physrevb.83.235313.
- [41] Eng, L. M., Fousek, J. & Günter, P. Ferroelectric domains and domain boundaries observed by scanning force microscopy. *Ferroelectrics*, 191(1):211, 1997. doi: 10.1080/00150199708015641.
- [42] Eng, L. M., Güntherodt, H.-J., Schneider, G. A., Köpke, U. & Muñoz Saldaña, J. Nanoscale reconstruction of surface crystallography from three-dimensional polarization distribution in ferroelectric barium-titanate ceramics. *Applied Physics Letters*, 74(2):233, 1999. doi: 10.1063/1.123266.
- [43] Fercher, A. F., Hitzenberger, C. K., Drexler, W., Kamp, G. & Sattmann, H. In vivo optical coherence tomography. *American Journal of Ophthalmology*, 116(1):113, 1993. doi: 10.1016/S0002-9394(14)71762-3.

- [44] Fiebig, M., Pavlov, V. V. & Pisarev, R. V. Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals: review. *Journal of the Optical Society of America B*, 22(1):96, 2005. doi: 10.1364/JOSAB.22.000096.
- [45] Flörsheimer, M., Paschotta, R., Kubitscheck, U., Brillert, C., Hofmann, D., Heuer, L., Schreiber, G., Verbeek, C., Sohler, W. & Fuchs, H. Second-harmonic imaging of ferroelectric domains in LiNbO₃ with micron resolution in lateral and axial directions. *Applied Physics B*, 67(5):593, 1998. doi: 10.1007/s003400050552.
- [46] Foeth, M., Sfera, A., Stadelmann, P. & Buffat, P.-A. A comparison of HREM and weak beam transmission electron microscopy for the quantitative measurement of the thickness of ferroelectric domain walls. *Journal of Electron Microscopy*, 48(6):717, 1999.
- [47] Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. & Weinreich, G. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4):118, 1961. doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.
- [48] Furukawa, Y., Kitamura, K., Takekawa, S., Miyamoto, A., Terao, M. & Suda, N. Photorefraction in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations. *Applied Physics Letters*, 77(16):2494, 2000. doi: 10.1063/1.1318721.
- [49] Gerson, R., Kirchhoff, J. F., Halliburton, L. E. & Bryan, D. A. Photoconductivity parameters in lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 60(10):3553, 1986. doi: 10.1063/1.337611.
- [50] Godau, C. *Neuartige Nanokontakte für niederdimensionale Strukturen*. Diplomarbeit, TU Dresden, 2014.
- [51] Godau, C., Kämpfe, T., Thiessen, A., Eng, L. M. & Haußmann, A. Enhancing the domain wall conductivity in lithium niobate single crystals. *ACS Nano*, 11(5):4816, 2017. doi: 10.1021/acsnano.7b01199.
- [52] Gonnissen, J., Batuk, D., Nataf, G. F., Jones, L., Abakumov, A. M., Aert, S., Schryvers, D. & Salje, E. K. H. Direct observation of ferroelectric

- domain walls in LiNbO₃ wall-meanders, kinks, and local electric charges. *Advanced Functional Materials*, 26(42):7599, 2016. doi: 10.1002/adfm.201603489.
- [53] Gopalan, V., Dierolf, V. & Scrymgeour, D. A. Defect–domain wall interactions in trigonal ferroelectrics. *Annual Review of Materials Research*, 37(1):449, 2007. doi: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084247.
- [54] Gopalan, V. & Gupta, M. C. Origin of internal field and visualization of 180° domains in congruent LiTaO₃ crystals. *Applied Physics Letters*, 80(11):6099, 1996. doi: 10.1063/1.363684.
- [55] Gopalan, V. & Mitchell, T. E. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals. *Applied Physics Letters*, 72(16):1981, 1998. doi: 10.1063/1.121491.
- [56] Gopalan, V. & Mitchell, T. E. In situ video observation of 180° domain switching in LiTaO₃ by electro-optic imaging microscopy. *Journal of Applied Physics*, 85(4):2304, 1999. doi: 10.1063/1.369542.
- [57] Grabmaier, B. C., Wersing, W. & Koestler, W. Properties of undoped and MgO-doped LiNbO₃; correlation to the defect structure. *Journal of Crystal Growth*, 110(3):339, 1991. doi: 10.1016/0022-0248(91)90269-B.
- [58] Grilli, S., Ferraro, P., de Natale, P., Tiribilli, B. & Vassalli, M. Surface nanoscale periodic structures in congruent lithium niobate by domain reversal patterning and differential etching. *Applied Physics Letters*, 87(23):233106, 2005. doi: 10.1063/1.2137877.
- [59] Guyonnet, J., Gaponenko, I., Gariglio, S. & Paruch, P. Conduction at domain walls in insulating PZT thin films. *Advanced Materials*, 23(45):5377, 2011. doi: 10.1002/adma.201102254.
- [60] Hantschel, T., Niedermann, P., Trenkler, T. & Vandervorst, W. Highly conductive diamond probes for scanning spreading resistance microscopy. *Applied Physics Letters*, 76(12):1603, 2000. doi: 10.1063/1.126109.

- [61] Haußmann, A. *UV-unterstützte Erzeugung ferroelektrischer Domänenmuster in Lithiumniobat zur selektiven Abscheidung von Adsorbaten*. Diplomarbeit, TU Dresden, 2006.
- [62] Haußmann, A. *Ferroelektrische Lithografie Ferroelektrische Lithografie auf magnesiumdotierten Lithiumniobat-Einkristallen*. Dissertation, TU Dresden, 2011.
- [63] Haußmann, A., Kirsten, L., Schmidt, S., Cimalla, P., Wehmeier, L., Koch, E. & Eng, L. M. Three-dimensional, time-resolved profiling of ferroelectric domain wall dynamics by spectral-domain optical coherence tomography. *Annalen der Physik*, 529(8):1700139, 2017. doi: 10.1002/andp.201700139.
- [64] Haußmann, A., Milde, P., Erler, C. & Eng, L. M. Ferroelectric lithography: Bottom-up assembly and electrical performance of a single metallic nanowire. *Nano Letters*, 9(2):763, 2009. doi: 10.1021/nl8033784.
- [65] Hidaka, T., Maruyama, T., Saitoh, M., Mikoshiba, N., Shimizu, M., Shiozaki, T., Wills, L. A., Hiskes, R., Dicarolis, S. A. & Amano, J. Formation and observation of 50 nm polarized domains in PZT thin film using scanning probe microscope. *Applied Physics Letters*, 68(17):2358, 1996. doi: 10.1063/1.115857.
- [66] Hooton, J. A. & Merz, W. J. Etch patterns and ferroelectric domains in BaTiO₃ single crystals. *Physical Review*, 98(2):409, 1955. doi: 10.1103/PhysRev.98.409.
- [67] Hu, H., Ricken, R., Sohler, W. & Wehrspohn, R. B. Lithium niobate ridge waveguides fabricated by wet etching. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 19(6):417, 2007. doi: 10.1109/lpt.2007.892886.
- [68] Hu, M.-L., Hu, L.-J. & Chang, J.-Y. Polarization switching of pure and MgO-doped lithium niobate crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(12):7414, 2003. doi: 10.1143/JJAP.42.7414.
- [69] Hu, Y. H., Chan, H. M., Wen, Z. X. & Harmer, M. P. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy study of ferroelectric

- domains in doped BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(8):594, 1986. doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04814.x.
- [70] Huang, D., Swanson, E., Lin, C., Schuman, J., Stinson, W., Chang, W., Hee, M., Flotte, T., Gregory, K., Puliafito, C. & et, a. Optical coherence tomography. *Science*, 254(5035):1178, 1991. doi: 10.1126/science.1957169.
- [71] Huixian, F., Jinke, W., Huaifu, W., Shiyang, H. & Yunxia, X. EPR studies of Fe in Mg-doped LiNbO₃ crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(5):397, 1990. doi: 10.1016/0022-3697(90)90173-D.
- [72] I. Gaponenko, P. Tückmantel, J. Karthik, L. W. Martin & P. Paruch. Towards reversible control of domain wall conduction in PZT thin films. *Applied Physics Letters*, 106:162902, 2015.
- [73] Ishizuki, H., Shoji, I. & Taira, T. Periodical poling characteristics of congruent MgO:LiNbO₃ crystals at elevated temperature. *Applied Physics Letters*, 82(23):4062, 2003. doi: 10.1063/1.1582371.
- [74] Ishizuki, H. & Taira, T. Mg-doped congruent LiTaO₃ crystal for large-aperture quasi-phase matching device. *Optics Express*, 16(21):16963, 2008. doi: 10.1364/OE.16.016963.
- [75] Iyi, N., Kitamura, K., Izumi, F., Yamamoto, J. K., Hayashi, T., Asano, H. & Kimura, S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal of Solid State Chemistry*, 101(2):340, 1992. doi: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
- [76] Iyi, N., Kitamura, K., Yajima, Y., Kimura, S., Furukawa, Y. & Sato, M. Defect structure model of MgO-Doped LiNbO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 118(1):148, 1995. doi: 10.1006/jssc.1995.1323.
- [77] Kämpfe, T., Reichenbach, P., Schröder, M., Haußmann, A., Eng, L. M., Woike, T. & Soergel, E. Optical three-dimensional profiling of charged domain walls in ferroelectrics by Cherenkov second-harmonic generation. *Physical Review B*, 89(3):035314, 2014. doi: 10.1103/physrevb.89.035314.

- [78] Kase, S. & Ohi, K. Optical absorption and interband faraday rotation in LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Ferroelectrics*, 8(1):419, 1974. doi: 10.1080/00150197408234114.
- [79] Kim, D. J., Connell, J. G., Seo, S. S. A. & Gruverman, A. Domain wall conductivity in semiconducting hexagonal ferroelectric TbMnO_3 thin films. *Nanotechnology*, 27(15):155705, 2016. doi: 10.1088/0957-4484/27/15/155705.
- [80] Kim, S. & Gopalan, V. Optical index profile at an antiparallel ferroelectric domain wall in lithium niobate. *Materials Science and Engineering: B*, 120(1-3):91, 2005. doi: 10.1016/j.mseb.2005.02.029.
- [81] Kirbus, B., Godau, C., Wehmeier, L., Haußmann, A., Beyreuther, E. & Eng, L. M. Real-time 3D imaging of ferroelectric domain wall dynamics in lithium niobate single crystals under electric stress. *ACS Nano*, eingereicht.
- [82] Kirkpatrick, S. Percolation and conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45(4):574, 1973. doi: 10.1103/RevModPhys.45.574.
- [83] Kitamura, K., Yamamoto, J. K., Iyi, N., Kirnura, S. & Hayashi, T. Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system. *Journal of Crystal Growth*, 116(3-4):327, 1992. doi: 10.1016/0022-0248(92)90640-5.
- [84] Kittel, C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Physical Review*, 70(11-12):965, 1946. doi: 10.1103/PhysRev.70.965.
- [85] Lee, D., Behera, R. K., Wu, P., Xu, H., Li, Y. L., Sinnott, S. B., Phillpot, S. R., Chen, L. Q. & Gopalan, V. Mixed Bloch-Néel-Ising character of 180° ferroelectric domain walls. *Physical Review B*, 80(6):1175, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.80.060102.
- [86] Li, M., Gu, Y., Wang, Y., Chen, L.-Q. & Duan, W. First-principles study of 180° domain walls in BaTiO_3 : Mixed Bloch-Néel-Ising character. *Physical Review B*, 90(5):054106, 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.90.054106.

- [87] Liang, X., Xuewu, X., Tow-Chong, C., Shaoning, Y., Fengliang, Y. & Soon, T. Y. Lithium in-diffusion treatment of thick LiNbO_3 crystals by the vapor transport equilibration method. *Journal of Crystal Growth*, 260(1-2):143, 2004. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2003.08.015.
- [88] Lippman, G. Principal of the conservation of electricity. *Annales de Chemie et de Physique*, (24):145, 1881.
- [89] Lubk, A., Gemming, S. & Spaldin, N. A. First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B*, 80(10):104110, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.80.104110.
- [90] Ma, E. Y., Bryant, B., Tokunaga, Y., Aeppli, G., Tokura, Y. & Shen, Z.-X. Charge-order domain walls with enhanced conductivity in a layered manganite. *Nature Communications*, 6:7595, 2015. doi: 10.1038/ncomms8595.
- [91] Malovichko, G. I., Grachev, V. G., Yurchenko, L. P., Proshko, V. Y., Kokanyan, E. P. & Gabrielyan, V. T. Improvement of LiNbO_3 microstructure by crystal growth with potassium. *Physica Status Solidi A*, 133(1):29, 1992. doi: 10.1002/pssa.2211330124.
- [92] Matthias, B. & von Hippel, A. Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystals. *Physical Review*, 73(11):1378, 1948. doi: 10.1103/PhysRev.73.1378.
- [93] Meier, D., Seidel, J., Cano, A., Delaney, K., Kumagai, Y., Mostovoy, M., Spaldin, N. A., Ramesh, R. & Fiebig, M. Anisotropic conductance at improper ferroelectric domain walls. *Nature Materials*, 11(4):284, 2012. doi: 10.1038/nmat3249.
- [94] Merz, W. J. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO_3 single crystals. *Physical Review*, 95(3):690, 1954. doi: 10.1103/PhysRev.95.690.
- [95] Mitsui, T. & Furuichi, J. Domain structure of Rochelle salt and KH_2PO_4 . *Physical Review*, 90(2):193, 1953. doi: 10.1103/PhysRev.90.193.

- [96] Miyazawa, S. Growth of LiNbO₃ single-crystal film for optical waveguides. *Applied Physics Letters*, 23(4):198, 1973. doi: 10.1063/1.1654857.
- [97] Moreaux, L., Sandre, O. & Mertz, J. Membrane imaging by second-harmonic generation microscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, 17(10):1685, 2000. doi: 10.1364/JOSAB.17.001685.
- [98] Mundy, J. A., Schaab, J., Kumagai, Y., Cano, A., Stengel, M., Krug, I. P., Gottlob, D. M., Dog Anay, H., Holtz, M. E., Held, R., Yan, Z., Bourret, E., Schneider, C. M., Schlom, D. G., Muller, D. A., Ramesh, R., Spaldin, N. A. & Meier, D. Functional electronic inversion layers at ferroelectric domain walls. *Nature materials*, 16(6):622, 2017. doi: 10.1038/NMAT4878.
- [99] Nee, I., Müller, M., Buse, K. & Krätzig, E. Role of iron in lithium-niobate crystals for the dark-storage time of holograms. *Physica Status Solidi A*, 88(7):4282, 2000. doi: 10.1063/1.1289814.
- [100] Nelson, D. F. & Mikulyak, R. M. Refractive indices of congruently melting lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 45(8):3688, 1974. doi: 10.1063/1.1663839.
- [101] Nguyen, F. T., Zysk, A. M., Chaney, E. J., Kotynek, J. G., Oliphant, U. J., Bellafiore, F. J., Rowland, K. M., Johnson, P. A. & Boppart, S. A. Intraoperative evaluation of breast tumor margins with optical coherence tomography. *Cancer research*, 69(22):8790, 2009. doi: 10.1158/0008-5472.CAN-08-4340.
- [102] Nikogosyan, D. N. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*. Springer Science New York, 2005. doi: 10.1007/b138685.
- [103] Oh, Y. S., Luo, X., Huang, F.-T., Wang, Y. & Cheong, S.-W. Experimental demonstration of hybrid improper ferroelectricity and the presence of abundant charged walls in (Ca,Sr)₃Ti₂O₇ crystals. *Nature Materials*, 14(4):407, 2015. doi: 10.1038/nmat4168.
- [104] O'Neill, C. G. Ferroelectric actuators in the electromechanical interface. *Optical Engineering*, 29(11):1383, 1990. doi: 10.1117/12.55741.

- [105] Padilla, J., Zhong, W. & Vanderbilt, D. First-principles investigation of 180° domain walls in BaTiO_3 . *Physical Review B*, 53(10):R5969, 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.53.R5969.
- [106] Paruch, P., Tybell, T. & Triscone, J.-M. Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial PZT thin films. *Applied Physics Letters*, 79(4):530, 2001. doi: 10.1063/1.1388024.
- [107] Pawlik, A.-S., Kämpfe, T., Haußmann, A., Woike, T., Treske, U., Knupfer, M., Büchner, B., Soergel, E., Streubel, R., Koitzsch, A. & Eng, L. M. Polarization driven conductance variations at charged ferroelectric domain walls. *Nanoscale*, 9(30):10933, 2017. doi: 10.1039/C7NR00217C.
- [108] Pei, S.-C., Ho, T.-S., Tsai, C.-C., Chen, T.-H., Ho, Y., Huang, P.-L., Kung, A. H. & Huang, S.-L. Non-invasive characterization of the domain boundary and structure properties of periodically poled ferroelectrics. *Optics express*, 19(8):7153, 2011. doi: 10.1364/OE.19.007153.
- [109] Peterson, G. E. & Carnevale, A. Nb NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate. *The Journal of Chemical Physics*, 56(10):4848, 1972. doi: 10.1063/1.1676960.
- [110] Phillpot, S. R. & Gopalan, V. Coupled displacive and order–disorder dynamics in LiNbO_3 by molecular-dynamics simulation. *Applied Physics Letters*, 84(11):1916, 2004. doi: 10.1063/1.1669063.
- [111] Poberaj, G., Koechlin, M., Sulser, F., Guarino, A., Hajfler, J. & Günter, P. Ion-sliced lithium niobate thin films for active photonic devices. *Optical Materials*, 31(7):1054, 2009. doi: 10.1016/j.optmat.2007.12.019.
- [112] Redfield, D. & Burke, W. J. Optical absorption edge of LiNbO_3 . *Journal of Applied Physics*, 45(10):4566, 1974. doi: 10.1063/1.1663089.
- [113] Ruff, E., Krohns, S., Lilienblum, M., Meier, D., Fiebig, M., Lunkenheimer, P. & Loidl, A. Conductivity contrast and tunneling charge transport in the vortexlike ferroelectric domain patterns of multiferroic hexagonal YMnO_3 . *Physical Review Letters*, 118(3):036803, 2017. doi: 10.1103/PhysRevLett.118.036803.

- [114] Sanna, S. & Schmidt, W. G. Ferroelectric phase transition in LiNbO_3 : Insights from molecular dynamics. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 59(9):1925, 2012. doi: 10.1109/TUFFC.2012.2408.
- [115] Sanson, A., Zaltron, A., Argiolas, N., Sada, C., Bazzan, M., Schmidt, W. G. & Sanna, S. Polaronic deformation at the Fe impurity site in Fe:LiNbO_3 crystals. *Physical Review B*, 91(9), 2015. doi: 10.1103/PhysRevB.91.094109.
- [116] Saurenbach, F. & Terris, B. D. Imaging of ferroelectric domain walls by force microscopy. *Applied Physics Letters*, 56(17):1703, 1990. doi: 10.1063/1.103122.
- [117] Schaab, J., Cano, A., Lilienblum, M., Yan, Z., Bourret, E., Ramesh, R., Fiebig, M. & Meier, D. Optimization of electronic domain-wall properties by aliovalent cation substitution. *Advanced Electronic Materials*, 2(1):1500195, 2016. doi: 10.1002/aelm.201500195.
- [118] Schaab, J., Krug, I. P., Nickel, F., Gottlob, D. M., Doğanay, H., Cano, A., Hentschel, M., Yan, Z., Bourret, E., Schneider, C. M., Ramesh, R. & Meier, D. Imaging and characterization of conducting ferroelectric domain walls by photoemission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 104(23):232904, 2014. doi: 10.1063/1.4879260.
- [119] Schaab, J., Trassin, M., Scholl, A., Doran, A., Yan, Z., Bourret, E., Ramesh, R. & Meier, D. Ferroelectric domains in the multiferroic phase of ErMnO_3 imaged by low-temperature photoemission electron microscopy. *Journal of Physics: Conference Series*, 592:012120, 2015. doi: 10.1088/1742-6596/592/1/012120.
- [120] Schirmer, O. F. O – bound small polarons in oxide materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(43):R667, 2006. doi: 10.1088/0953-8984/18/43/R01.
- [121] Schirmer, O. F., Imlau, M. & Merschjann, C. Bulk photovoltaic effect of $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ and its small-polaron-based microscopic interpretation. *Physical Review B*, 83(16):415, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.83.165106.

- [122] Schirmer, O. F., Imlau, M., Merschjann, C. & Schoke, B. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(12):123201, 2009. doi: 10.1088/0953-8984/21/12/123201.
- [123] Schirmer, O. F., Thiemann, O. & Wöhlecke, M. Defects in LiNbO_3 - I. experimental aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52(1):185, 1991. doi: 10.1016/0022-3697(91)90064-7.
- [124] Schröder, M. *Conductive Domain Walls in Ferroelectric Bulk Single Crystals*. Dissertation, TU Dresden, 2013.
- [125] Schröder, M., Chen, X., Haußmann, A., Thiessen, A., Poppe, J., Bonnell, D. A. & Eng, L. M. Nanoscale and macroscopic electrical AC transport along conductive domain walls in lithium niobate single crystals. *Materials Research Express*, 1:035012, 2014. doi: 10.1088/2053-1591/1/3/035012.
- [126] Schröder, M., Haußmann, A., Thiessen, A., Soergel, E., Woike, T. & Eng, L. M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Advanced Functional Materials*, 22(18):3936, 2012. doi: 10.1002/adfm.201201174.
- [127] Scott, J. F. *Ferroelectric Memories*. Springer Berlin, Heidelberg, 2000. doi: 10.1007/978-3-662-04307-3.
- [128] Scott, J. F. & Paz de Araujo, C. A. Ferroelectric memories. *Science*, 246(4936):1400, 1989. doi: 10.1126/science.246.4936.1400.
- [129] Scrymgeour, D. A., Gopalan, V., Itagi, A., Saxena, A. & Swart, P. J. Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: Lithium niobate and lithium tantalate. *Physical Review B*, 71(18):263, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.71.184110.
- [130] Seidel, J., Maksymovych, P., Batra, Y., Katan, A., Yang, S.-Y., He, Q., Baddorf, A. P., Kalinin, S. V., Yang, C.-H., Yang, J.-C., Chu, Y.-H., Salje, E. K. H., Wormeester, H., Salmeron, M. & Ramesh, R. Domain wall conductivity in La-Doped BiFeO_3 . *Physical Review Letters*, 105(19):197603, 2010. doi: 10.1103/physrevlett.105.197603.

- [131] Seidel, J., Martin, L. W., He, Q., Zhan, Q., Chu, Y.-H., Rother, A., Hawkrige, M. E., Maksymovych, P., Yu, P., Gajek, M., Balke, N., Kalinin, S. V., Gemming, S., Wang, F., Catalan, G., Scott, J. F., Spaldin, N. A., Orenstein, J. & Ramesh, R. Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nature Materials*, 8(3):229, 2009. doi: 10.1038/nmat2373.
- [132] Seidel, J., Trassin, M., Zhang, Y., Maksymovych, P., Uhlig, T., Milde, P., Köhler, D., Baddorf, A. P., Kalinin, S. V., Eng, L. M., Pan, X. & Ramesh, R. Electronic properties of isosymmetric phase boundaries in highly strained Ca-doped BiFeO₃. *Advanced Materials*, 26(25):4376, 2014. doi: 10.1002/adma.201400557.
- [133] Sheng, Y., Best, A., Butt, H. J., Krolkowski, W., Arie, A. & Koynov, K. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by čerenkov-type second harmonic generation. *Optics Express*, 18(16):16539, 2010. doi: 10.1364/OE.18.016539.
- [134] Shur, V. Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃. *Journal of Materials Science*, 41(1):199, 2006. doi: 10.1007/s10853-005-6065-7.
- [135] Shur, V. Y., Lobov, A. I., Shur, A. G., Kurimura, S., Nomura, Y., Terabe, K., Liu, X. Y. & Kitamura, K. Rearrangement of ferroelectric domain structure induced by chemical etching. *Applied Physics Letters*, 87(2):022905, 2005. doi: 10.1063/1.1993769.
- [136] Shur, V. Y., Lobov, A. I., Shur, A. G., Romyantsev, E. L. & Gallo, K. Shape evolution of isolated micro-domains in lithium niobate. *Ferroelectrics*, 360(1):111, 2007. doi: 10.1080/00150190701517580.
- [137] Sluka, T., Tagantsev, A. K., Bednyakov, P. & Setter, N. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO₃. *Nature Communications*, 4:1808, 2013. doi: 10.1038/ncomms2839.
- [138] Smyth, D. M. The role of impurities in insulating transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 15(3):145, 1984. doi: 10.1016/0079-6786(84)90001-3.

- [139] Soergel, E. Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals. *Applied Physics B*, 81(6):729, 2005. doi: 10.1007/s00340-005-1989-9.
- [140] Sones, C., Mailis, S., Apostolopoulos, V., Barry, I. E., Gawith, C., Smith, P. G. R. & Eason, R. W. Fabrication of piezoelectric micro-cantilevers in domain-engineered LiNbO₃ single crystals. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12(1):53, 2002. doi: 10.1088/0960-1317/12/1/308.
- [141] Steen, J. A. J., Hayakawa, J., Harada, T., Lee, K., Calame, F., Boero, G., Kulik, A. J. & Brugger, J. Electrically conducting probes with full tungsten cantilever and tip for scanning probe applications. *Nanotechnology*, 17(5):1464, 2006. doi: 10.1088/0957-4484/17/5/050.
- [142] Stolichnov, I., Feigl, L., McGilly, L. J., Sluka, T., Wei, X.-K., Colla, E., Crassous, A., Shapovalov, K., Yudin, P., Tagantsev, A. K. & Setter, N. Bent ferroelectric domain walls as reconfigurable metallic-like channels. *Nano Letters*, 15(12):8049, 2015. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03450.
- [143] Stolichnov, I., Iwanowska, M., Colla, E., Ziegler, B., Gaponenko, I., Paruch, P., Huijben, M., Rijnders, G. & Setter, N. Persistent conductive footprints of 109° domain walls in bismuth ferrite films. *Applied Physics Letters*, 104(13):132902, 2014. doi: 10.1063/1.4869851.
- [144] Stralka, T. *Domain Wall Engineering in Lithium Niobate*. Masterarbeit, TU Dresden, 2018.
- [145] Sweeney, K. L., Halliburton, L. E., Bryan, D. A., Rice, R. R., Gerson, R. & Tomaschke, H. E. Point defects in Mg-doped lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 57(4):1036, 1985. doi: 10.1063/1.334544.
- [146] T. Kämpfe, P. Reichenbach, A. Haußmann, T. Woike, E. Soergel & L. M. Eng. Real-time three-dimensional profiling of ferroelectric domain walls. *Applied Physics Letters*, 107:152905, 2015. doi: 10.1063/1.4933171.
- [147] Takanaga, I., Hirohashi, J. & Kushibiki, J.-i. Homogeneity evaluation of LiNbO₃ and LiTaO₃ single crystals for determining acoustical physical constants. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(5S):3201, 1999. doi: 10.1143/JJAP.38.3201.

- [148] Thiessen, A. *Photoinduzierter Ladungstransport in komplexen Oxiden*. Dissertation, TU Dresden, 2013.
- [149] Thomson, R. E. Development of highly conductive cantilevers for atomic force microscopy point contact measurements. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 13(3):1123, 1995. doi: 10.1116/1.588221.
- [150] Tokunaga, M. & Matsubara, T. Theory of ferroelectric phase transition in KH_2PO_4 type crystals. I. *Progress of Theoretical Physics*, 35(4):581, 1966. doi: 10.1143/PTP.35.581.
- [151] Torres, V. L. L., Brugnoli, N., Kaiser, P. K. & Singh, A. D. Optical coherence tomography enhanced depth imaging of choroidal tumors. *American Journal of Ophthalmology*, 151(4):586, 2011. doi: 10.1016/j.ajo.2010.09.028.
- [152] Toyoura, K., Ohta, M., Nakamura, A. & Matsunaga, K. First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate. *Journal of Applied Physics*, 118(6):064103, 2015. doi: 10.1063/1.4928461.
- [153] Valasek, J. *Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt*. Master's thesis, University of Minnesota, 1920.
- [154] Valasek, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. *Physical Review*, 17(4):475, 1921. doi: 10.1103/PhysRev.17.475.
- [155] Valasek, J. Piezo-electric activity of Rochelle salt under various conditions. *Physical Review*, 19(5):478, 1922. doi: 10.1103/PhysRev.19.478.
- [156] Voight, W. *Lehrbuch der Kristallphysik*. B. G. Teubner, 1910.
- [157] Volk, T., Hull, R., Osgood, R. M., Parisi, J., Warlimont, H. & Wöhlecke, M. *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*. Springer Berlin, Heidelberg, 2008. doi: 10.1007/978-3-540-70766-0.
- [158] Volk, T., Rubinina, N. & Wöhlecke, M. Optical-damage-resistant impurities in lithium niobate. *Journal of the Optical Society of America B*, 11(9):1681, 1994. doi: 10.1364/JOSAB.11.001681.

- [159] Volk, T. R., Gainutdinov, R. V. & Zhang, H. H. Domain-wall conduction in AFM-written domain patterns in ion-sliced LiNbO₃ films. *Applied Physics Letters*, 110(13):132905, 2017. doi: 10.1063/1.4978857.
- [160] Vul, B. M., Guro, G. M. & Ivanchik, I. I. Encountering domains in ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 6(1):29, 1973. doi: 10.1080/00150197308237691.
- [161] Wang, H., Wen, J.-k., Li, J., Wang, H.-f. & Jing, J. Photoinduced hole carriers and enhanced resistance to photorefractive in Mg-doped LiNbO₃ crystals. *Applied Physics Letters*, 57(4):344, 1990. doi: 10.1063/1.103686.
- [162] Wehmeier, L., Kämpfe, T., Haußmann, A. & Eng, L. M. In situ 3D observation of the domain wall dynamics in a triglycine sulfate single crystal upon ferroelectric phase transition. *Physica Status Solidi (RRL)*, 11(11):1700267, 2017. doi: 10.1002/pssr.201700267.
- [163] Weis, R. S. & Gaylord, T. K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Applied Physics A*, 37(4):191, 1985. doi: 10.1007/BF00614817.
- [164] Welzel, J., Lanckenau, E., Birngruber, R. & Engelhardt, R. Optical coherence tomography of the human skin. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 37(6):958, 1997. doi: 10.1016/S0190-9622(97)70072-0.
- [165] Wengler, M. C. *Lichtinduzierte Inversion ferroelektrischer Domänen in Lithiumniobat-Kristallen*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2005.
- [166] Wengler, M. C., Heinemeyer, U., Soergel, E. & Buse, K. Ultraviolet light-assisted domain inversion in magnesium-doped lithium niobate crystals. *Journal of Applied Physics*, 98(6):064104, 2005. doi: 10.1063/1.2058184.
- [167] Werner, C. S., Herr, S. J., Buse, K., Sturman, B., Soergel, E., Razzaghi, C. & Breunig, I. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate. *Scientific reports*, 7(1):9862, 2017. doi: 10.1038/s41598-017-09703-2.
- [168] Wolba, B. *Electronic Transport in Manganite Thin Films and along Domain Walls in Lithium Niobate*. Masterarbeit, TU Dresden, 2017.

- [169] Wolba, B., Seidel, J., Cazorla, C., Godau, C., Haußmann, A. & Eng, L. M. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate. *Advanced Electronic Materials*, 4(1):1700242, 2018. doi: 10.1002/aelm.201700242.
- [170] Wu, W., Horibe, Y., Lee, N., Cheong, S.-W. & Guest, J. R. Conduction of topologically protected charged ferroelectric domain walls. *Physical Review Letters*, 108(7):077203, 2012. doi: 10.1103/physrevlett.108.077203.
- [171] Wu, X., Du, K., Zheng, L., Di Wu, Cheong, S.-W. & Lai, K. Microwave conductivity of ferroelectric domains and domain walls in a hexagonal rare-earth ferrite. *Physical Review B*, 98(8), 2018. doi: 10.1103/PhysRevB.98.081409.
- [172] Xu, H., Chernatynskiy, A., Lee, D., Sinnott, S. B., Gopalan, V., Dierolf, V. & Phillpot, S. R. Stability and charge transfer levels of extrinsic defects in LiNbO_3 . *Physical Review B*, 82(18):443, 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.184109.
- [173] Ya. Shur, V., Baturin, I. S., Akhmatkhanov, A. R., Chezganov, D. S. & Esin, A. A. Time-dependent conduction current in lithium niobate crystals with charged domain walls. *Applied Physics Letters*, 103(10):102905, 2013. doi: 10.1063/1.4820351.
- [174] Yamada, M., Nada, N., Saitoh, M. & Watanabe, K. First-order quasi-phase matched LiNbO_3 waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation. *Physical Review*, 62(5):435, 1993. doi: 10.1063/1.108925.
- [175] Yang, W.-C., Rodriguez, B. J., Gruverman, A. & Nemanich, R. J. Polarization-dependent electron affinity of LiNbO_3 surfaces. *Applied Physics Letters*, 85(12):2316, 2004. doi: 10.1063/1.1790604.
- [176] Yatsenko, A. V., Palatnikov, M. N., Sidorov, N. V., Pritulenko, A. S. & Evdokimov, S. V. Specific features of electrical conductivity of LiTaO_3 and LiNbO_3 crystals in the temperature range of 290-450 K. *Physics of the Solid State*, 57(8):1547, 2015. doi: 10.1134/S1063783415050339.

- [177] Zembrod, A., Puell, H. & Giordmaine, J. A. Surface radiation from non-linear optical polarisation. *Opto-electronics*, 1(1):64, 1969. doi: 10.1007/BF01476796.
- [178] Zipfel, W. R., Williams, R. M., Christie, R., Nikitin, A. Y., Hyman, B. T. & Webb, W. W. Live tissue intrinsic emission microscopy using multiphoton-excited native fluorescence and second harmonic generation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(12):7075, 2003. doi: 10.1073/pnas.0832308100.

Publikationsliste

1. Godau, C., Kämpfe, T., Thiessen, A. Eng, L. M. & Haußmann, A. Enhancing the domain wall conductivity in lithium niobate single crystals. *ACS Nano*, 11(5):4816, 2017. doi: 10.1021/acsnano.7b01199.
2. Wolba, B., Seidel, J., Cazorla, C., Godau, C., Haußmann, A. & Eng, L. M. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate. *Advanced Electronic Materials*, 4(1):1700242, 2018. doi:10.1002/aelm.201700242.
3. Kirbus, B., Godau, C., Wehmeier, L., Haußmann, A., Beyreuther, E. & Eng, L. M. Real-time 3D imaging of ferroelectric domain wall dynamics in lithium niobate single crystals under electric stress. *ACS Nano*, eingereicht.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Leuten die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Lukas Eng der mir die Möglichkeit gab in seiner Gruppe zu promovieren und die Arbeit mit guten Ideen voranbrachte.
- Prof. Dr. Jan Seidel der, ohne zu zögern, die Zweitkorrektur der Arbeit übernahm.
- Dr. Alexander Haußmann der als Rückgrat der Ferroix Gruppe immer ein offenes Ohr hatte und für fruchtbare, fachbezogene oder auch spaßige, private Gespräche zur Verfügung stand.
- Benjamin Kirbus, Lukas Wehmeier und Dr. Thomas Kämpfe, die für mich die CSHG-Messungen und Auswertung der Proben übernahmen.
- Benjamin Wolba für seine Simulation der Domänenwanddaten als Widerstandsnetzwerk.
- allen anderen ungenannten Mitgliedern des IAP für die angenehme Arbeitsatmosphäre
- Michael Brettschneider, Nils Tiencken, Sascha Ullbrich und Svenja Rinkel für das Korrekturlesen der Dissertationsschrift.
- Meinen Freunden und Bekannten, die für Zerstreuungen abseits des Arbeitsalltags sorgten.
- Nicht zuletzt meinen Eltern die mir immer Rückhalt gegeben haben und mich darüber hinaus als Korrekturleser unterstützen.

Erklärung

Diese Dissertation wurde am Institut für Angewandte Physik der Fakultät Physik 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 Physik an der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 23.02.2011 an.

Christian Godau
Dresden, den 26.11.2018