

---

## Kapitel 4

# Meßprinzipien und Versuchsaufbauten

---

In diesem Kapitel werden die Versuchsaufbauten und die zugrundeliegenden Prinzipien der verwendeten Meßmethoden beschrieben. Das betrifft im wesentlichen die lineare Doppelbrechung, die optische Frequenzverdopplung und die piezoelektrische Kraftmikroskopie.

### 4.1 Lineare Doppelbrechung (*LB*)

Die lineare Doppelbrechung (*Linear Birefringence, LB*) eignet sich besonders gut zur Untersuchung von strukturellen Phasenübergängen. Daher werden mit dieser Methode vorwiegend die Temperaturabhängigkeit der Polarisation und insbesondere das kritische Verhalten am Phasenübergang untersucht.

Die Abb. 4.1.1 zeigt den Meßaufbau und die Meßmethode. Der optische Aufbau besteht im wesentlichen aus der Probe und einem Babinet-Soleil-Kompensator, die sich zwischen gekreuzten Polarisatoren befinden. Das Prinzip der Messung besteht nun darin, die Doppelbrechung der Probe durch den Kompensator zu kompensieren. Dieser besteht aus einer planparallelen Quarzplatte und zwei gegeneinander verschiebbaren Quarzkeilen, die zusammen wiederum eine planparallele Platte bilden (siehe Abb. 4.1.1b). Aufgrund der orthogonal zueinander liegenden Brechungsindizes der Keile und der Platte läßt sich die Phasenverschiebung der orthogonal zueinander liegenden Polarisationsrichtungen des Lichtwellenfeldes variabel einstellen. Die von der Probe erzeugte Phasenverschiebung läßt sich damit durch Verschieben der Keile zueinander ausgleichen (Abb. 4.1.1b). Dazu wird der Kompensator mit einem Schrittmotor betrieben.

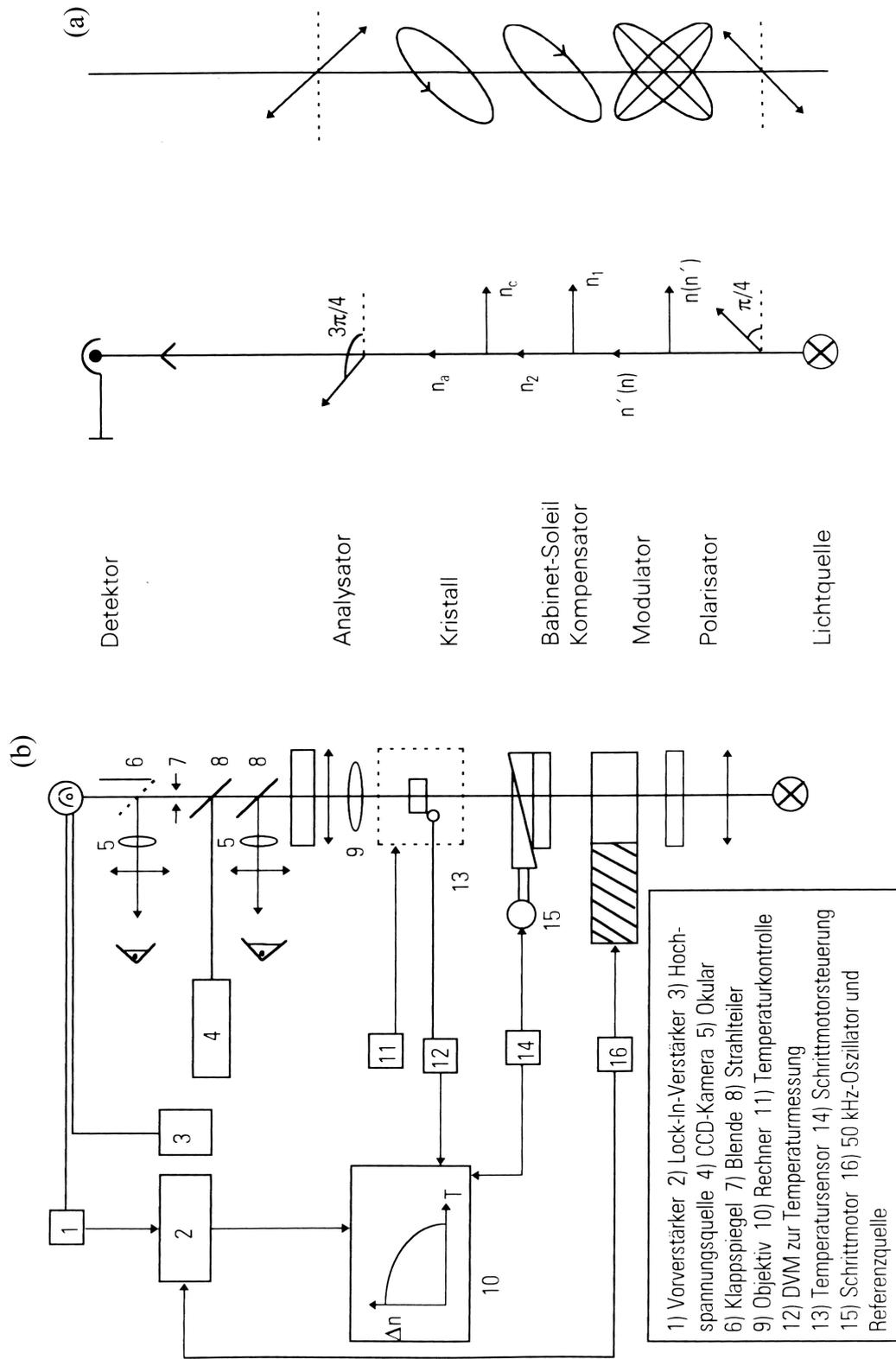


Abbildung 4.1.1: (a) Meßmethode und (b) Aufbau der linearen Doppelbrechung.<sup>[45]</sup>

Die Doppelbrechung der Probe ist dann ausgeglichen, wenn am Photomultiplier hinter den gekreuzten Polarisatoren die Lichtintensität Null ist. Die Doppelbrechung der Probe  $\Delta n_{ac}$  ist direkt proportional zur Anzahl der benötigten Schritte  $S$

$$\Delta n_{ac} = n_c - n_a = \frac{S}{S_0} \cdot \frac{I}{d_p}. \quad (4.1.1)$$

Dabei sind  $S_0$  die Schrittzahl für eine Phasenverschiebung um  $2\pi$ ,  $d_p$  die Probendicke und  $I = 589,3$  nm die Wellenlänge des verwendeten Lichts.

Anstelle der oben angedeuteten Minimierung der Lichtintensität wird mit Hilfe einer Modulationstechnik eine echte Nullmethode benutzt. Dazu wird der Polarisationszustand des einfallenden Lichts durch einen elasto-optischen Modulator periodisch von linear nach elliptisch geändert (siehe Abb. 4.1.1b). Die Analyse mittels des Jones-Matrizen-Formalismus liefert für die am Detektor auftreffende Intensität eine Fourierreihe<sup>[46]</sup>

$$I(t) = I_0 \left[ 1 + J_1(\mathbf{j}_m) \sin(\mathbf{w}_m t) \sin(\Delta \mathbf{j}_k + \Delta \mathbf{j}_p) + J_2(\mathbf{j}_m) \sin(2\mathbf{w}_m t) \cos(\Delta \mathbf{j}_k + \Delta \mathbf{j}_p) + \dots \right] \quad (4.1.2)$$

wobei  $\mathbf{w}_m = 2\pi f_m$  die Kreisfrequenz ( $f_m = 50$  kHz) und  $\mathbf{j}_m$  die Phasenamplitude des Modulators sind.  $J_i$  sind Besselfunktionen  $i$ -ter Ordnung.  $\Delta \mathbf{j}_{k,p} = \frac{2p}{I} d_{k,p} \Delta n_{k,p}$  sind die Phasenunterschiede von ordentlichem und außerordentlichem Licht nach Durchlaufen des Kompensators (Länge  $d_k$ ) bzw. der Probe ( $d_p$ ). Ein Lock-In-Verstärker (EG&G 5205) wertet die erste Harmonische des Photomultipliersignals aus. Diese Intensität ist Null, wenn die Phasenverschiebung des Kompensators gleich der Phasenverschiebung der Probe ist,  $\Delta \mathbf{j}_k + \Delta \mathbf{j}_p = 0$ . Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird bei LB-Messungen  $J_1$  maximiert ( $\mathbf{j}_m = 105^\circ$ ). Durch den Einsatz der Modulation läßt sich die Genauigkeit der Messung um mindestens eine Größenordnung gegenüber der einfachen Minimum-Methode steigern. Erfahrungswerte dieser in unserem Labor seit vielen Jahren eingesetzten Methode liefern eine maximal erreichbare Auflösung von  $\delta(\Delta n_{ac}) \approx 2 \cdot 10^{-8}$  pro Schritt, bei einer angenommenen Probendicke von  $d_p = 1$  mm.

Aufgrund dieser Meßanordnung handelt es sich allerdings um eine relative Meßmethode, d.h. sie ist nicht sensitiv auf eine Phasenverschiebung um ein Vielfaches von

$2\pi$ . Absolute Werte für die Doppelbrechung lassen sich jedoch bestimmen, wenn es gelingt, die Messung bis in einen Temperaturbereich zu verfolgen, in dem die Probe optisch isotrop ist. In diesem Fall existiert keine Doppelbrechung und man kann alle Werte auf diesen Nullpunkt beziehen.

Durch ein Blendensystem im verwendeten Mikroskop (Zeiss ACM) ist es möglich, den Meßbereich der Probe einzuschränken. Üblicherweise wurde ein Bereich von ca.  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  benutzt. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Heiztisch der Firma Linkham (THMS 600) in einem Temperaturbereich von 80 bis 850 K. In der Nähe des ferroelektrischen Phasenübergangs der Proben wurden Heizraten von 0,1 K/min nicht überschritten, während außerhalb des kritischen Bereiches höhere Raten bis maximal 1 K/min benutzt wurden. Gemessen wird die Temperatur mit einem Platin-Widerstand, der sich im Probenhalter in der Nähe der Probe befindet. Zum Anlegen eines elektrischen Feldes an die Probe wird eine Hochspannungsquelle (Canberra, Modell 3002) benutzt. Der Spannungsbereich zwischen 0 und 3 kV wurde mit einem Spannungsteiler 1:5,5 auf 0 bis 550 V angepaßt. Die Polarität kann am Gerät umgeschaltet werden. Gesteuert wird die gesamte Meßprozedur über einen PC. Er nimmt auch alle Meßdaten zur weiteren Verarbeitung auf.

## 4.2 Optische Frequenzverdopplung (SHG)

Aufgrund der gebrochenen Inversionssymmetrie in der ferroelektrischen Phase und der polaren Cluster im Precursor-Bereich eignet sich die Methode der optischen Frequenzverdopplung (*Second Harmonic Generation, SHG*) besonders gut zur Untersuchung der Domänen- und Relaxoreigenschaften von SBN.

Die Abb. 4.2.1 zeigt eine schematische Darstellung des Meßaufbaus. Als Strahlungsquelle dient ein Nd-YAG-Laser der Firma Baasel (BLS 600) im gepulsten Modus (1000 Hz,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ). Die Polarisation der Grundwelle kann über eine drehbare  $\lambda/2$ -Platte frei eingestellt werden. Bevor das infrarote Licht mit einer Linse auf die Probe fokussiert wird, passiert es noch einen Kantenfilter RG 630 (Spindler&Hoyer).

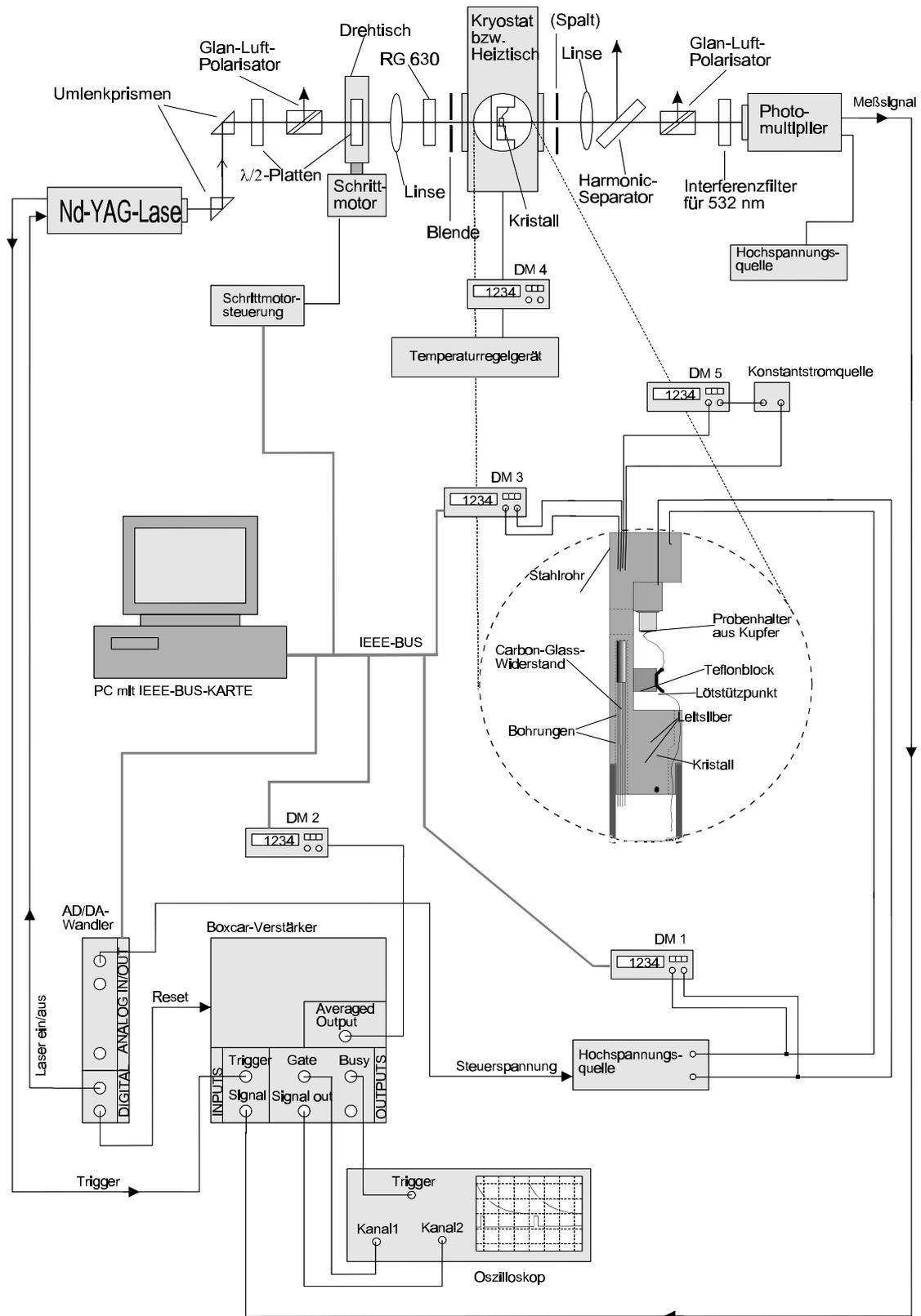


Abbildung 4.2.1: Schematische Darstellung des Meßaufbaus. [47,48]

Dieser sorgt dafür, daß kein Licht mit der Wellenlänge der Oberwelle ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), außer dem von der Probe erzeugten, in den Strahlengang gelangt. Eine Blende zur Strahlbegrenzung dient zur Verbesserung der Strahlcharakteristik. Das von der Probe erzeugte frequenzverdoppelte Licht wird mit einer weiteren Linse auf den Photomultiplier (Burle 4840) abgebildet. Zuvor wird jedoch die Grundwelle mit einem sogenannten Harmonic-Separator (Tec-Optics) aus dem Strahlengang herausreflektiert. Er besteht im wesentlichen aus einer Vielfach-Interferenzschicht. Ist diese in einem Winkel von  $45^\circ$  im Strahlengang angebracht, dann wird die Grundwelle an der Schicht reflektiert, während die Oberwelle diese ungehindert passieren kann. Ein Interferenzfilter ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) direkt vor dem Photomultiplier gewährleistet, daß wirklich nur dieses Licht detektiert wird. Ein Glan-Luft-Polarisator dient hier als Analysator. Mit einem verschiebbaren Spalt vor der abbildenden Linse ist es möglich, das Beugungsprofil der Oberwelle in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel aufzunehmen.

Die weitere Signalverarbeitung geschieht mit einem Boxcar-Integrator (Stanford Research Systems SR 250). Er liest das Photomultiplier-Signal aus, integriert es auf und gibt einen gemittelten Meßwert aus. Diese Prozedur dient zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Für die Temperaturregelung steht ein Verdampferkryostat (Leybold-Heraeus) und ein Heiztisch der Firma Linkham (THMS 600) zur Verfügung mit Temperaturbereichen von  $< 100 \text{ K}$  bzw. ca.  $80$  bis  $850 \text{ K}$ . Letzterer wurde, wie schon bei der linearen Doppelbrechung, bevorzugt benutzt. Gemessen wird die Temperatur mit einem Platin-Widerstand (THMS 600) bzw. Carbon-Glass-Widerstand (Kryostat), der sich im Probenhalter in der Nähe der Probe befindet.

Zum Anlegen eines elektrischen Feldes an die Probe wird eine Hochspannungsquelle (Canberra, Modell 3002) benutzt. Der Spannungsbereich zwischen  $0$  und  $3 \text{ kV}$  wurde mit einem Spannungsteiler  $1:5,5$  auf  $0$  bis  $550 \text{ V}$  angepaßt. Die Polarität kann am Gerät umgeschaltet werden. Gesteuert wird die gesamte Meßprozedur über einen PC. Er nimmt auch alle Meßdaten zur weiteren Verarbeitung auf.

### 4.2.1 SH-Intensität und Phasenanpassung

Die Polarisation einer Materie ist üblicherweise linear mit dem einwirkenden elektrischen Feld (z.B. des Lichts) verknüpft. Mit dem Einsatz von Lasern erreicht man aber Feldstärken, bei denen nichtlineare Anteile der Polarisation nicht mehr vernachlässigt werden können. In einem anisotropen Medium ist die Polarisation dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{e}_0 \cdot (\mathbf{c}_L \mathbf{E} + \mathbf{c}_{NL} \mathbf{E}^2) \\ \Rightarrow P_i &= \mathbf{e}_0 \cdot \underbrace{\sum_j d_{ij} E_j}_{P_L(\mathbf{w})} + 2\mathbf{e}_0 \cdot \underbrace{\sum_{jk} d_{ijk} E_j E_k}_{P_{NL}(2\mathbf{w})} . \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

Die lineare Suszeptibilität  $\mathbf{c}_L$  ist dabei ein Tensor 2. Stufe, also darstellbar durch eine 3×3-Matrix, und die nichtlineare Suszeptibilität  $\mathbf{c}_{NL}$  ein Tensor 3. Stufe. Sie enthält 27 Konstanten  $d_{ijk}$ , wobei maximal 18 voneinander unabhängig sind. Um den Tensor auf die 18 unabhängigen Komponenten zu beschränken, benutzt man die sogenannte Voigt-Notation. Dabei werden die beiden letzten Indizes wie folgt zusammengefaßt:

$$\begin{aligned} d_{ijk} = d_{im} \quad \text{mit} \quad & \begin{array}{ll} jk = 11 & \Rightarrow m = 1 \\ jk = 22 & \Rightarrow m = 2 \\ jk = 33 & \Rightarrow m = 3 \\ jk = 23, 32 & \Rightarrow m = 4 \\ jk = 13, 31 & \Rightarrow m = 5 \\ jk = 12, 21 & \Rightarrow m = 6 \end{array} \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

Berücksichtigt man jetzt noch die Kristallsymmetrie, dann können noch einige Komponenten verschwinden bzw. gleich sein. Das ist vor allem bei Kristallen mit höherer Symmetrie der Fall. Der Tensor für SBN in der ferroelektrischen Phase (4mm) sieht folgendermaßen aus:<sup>[49]</sup>

$$\mathbf{c}_{NL} = 2 \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.2.3)$$

Die nichtlineare Intensität  $I_{SHG}$  läßt sich dann mit Hilfe des Poyntingvektors berechnen und ist im wesentlichen das Quadrat der Polarisation.

Ein typischer Effekt bei der Erzeugung nichtlinearer Oberwellen ist die Phasenfehlanpassung von Grund- und Oberwelle aufgrund von Dispersion. Bei normaler Dispersion ist  $n_{2w}$  größer als  $n_w$ , d.h. die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c_L = c_0 / n_w$  der Grundwelle ist größer als die der Oberwelle  $c_{NL}$ . Das hat zur Folge, daß die an jedem Ort im Kristall erzeugten Oberwellen sich nicht mehr phasenrichtig überlagern. Über die gesamte Kristalllänge gesehen erhält man dann eine örtlich periodisch zu- und abnehmende Intensität durch konstruktive und destruktive Interferenz der Oberwelle (sogenannte *Maker fringes*):<sup>[50]</sup>

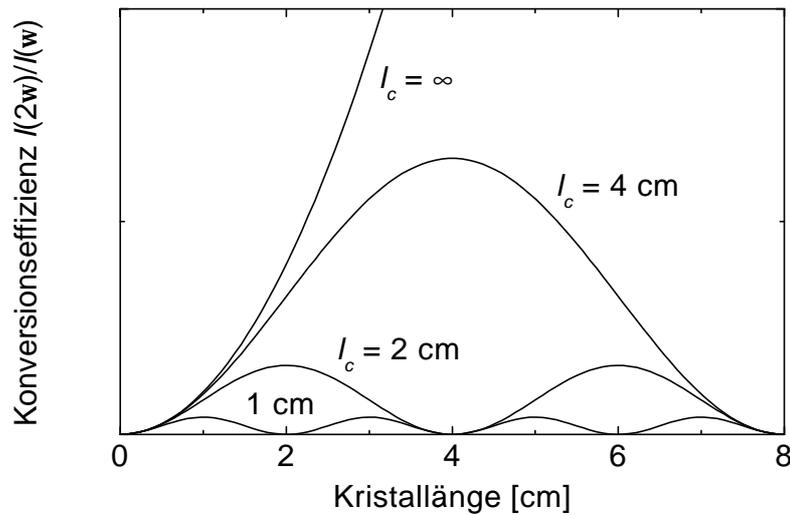
$$I_{2w}(l) = \frac{2w^2 d_{eff}^2 l^2 \sin^2(\Delta k l / 2)}{n^3 c^3 \epsilon_0 (\Delta k l / 2)^2} I_w^2. \quad (4.2.4)$$

Diese Beziehung läßt sich aus den Maxwell-Gleichungen ableiten.<sup>[51]</sup>  $d_{eff}$  bezeichnet den effektiven nichtlinearen Koeffizienten, der für die jeweilige Kristallgeometrie relevant ist (siehe Anhang).  $l$  ist die durchstrahlte Kristalllänge und  $\Delta k = k_{2w} - 2k_w$  die Differenz der Wellenzahlen. Aus ihr ergibt sich die Kohärenzlänge  $l_c$  des Systems:<sup>[51]</sup>

$$l_c = \frac{\mathbf{p}}{\mathbf{Dk}} = \frac{l_w}{4(n_{2w} - n_w)}. \quad (4.2.5)$$

Sie beträgt für SBN ca. 3,5  $\mu\text{m}$ . Abb. 4.2.2 veranschaulicht die Gl. 4.2.4 graphisch. Sie zeigt auch den Spezialfall für ein dispersionfreies Medium,  $l_c = \infty$ . Hier ist  $\Delta k = 0$ , was normalerweise ausgeschlossen ist.

Es gibt jedoch zwei Möglichkeiten, diesen Fall zu erzwingen und damit den Effekt der Phasenfehlanpassung auszugleichen. So ist es z.B. möglich, unter geschickter Ausnutzung von Dispersion und Doppelbrechung die Brechungsindizes anzupassen (*Index-Matching*).



**Abbildung 4.2.2:** Intensitätsmodulation der SHG in Abhängigkeit von der Kristalllänge für verschiedene Kohärenzlängen.

Abb. 4.2.3 zeigt die Indexflächen für ein typisches SHG-Material (Kaliumdihydrogenphosphat, KDP) und das SBN. Der ordentliche, einfallende Lichtstrahl der Frequenz  $\omega$  erzeugt einen außerordentlichen Strahl der Frequenz  $2\omega$ . Strahlt man nun beim KDP unter einem Winkel  $\theta_0 \approx 50^\circ$  ein, sind die Brechungsindizes von Grund- und Oberwelle gleich (Abb. 4.2.3a), d.h., die Phasenfehlانpassung ist aufgehoben. Diese Indexanpassung ist allerdings nicht bei allen Kristallen möglich, wie die Abb. 4.2.3(b) für das SBN zeigt. Hier gibt es keine Geometrie, bei der die Brechungsindizes von Grund- und Oberwelle gleich sind. Zu beachten ist, daß der Nullpunkt in Abb. 4.2.3(b) zur besseren Übersicht unterdrückt wurde.

Eine andere Möglichkeit ist das sogenannte *Quasi-Phase-Matching (QPM)*, eine Phasenanpassung mit Hilfe von  $180^\circ$ -Streifendomänen. Strahlt man die Grundwelle senkrecht zu den Domänenwänden ein, erhält man einen Phasenshift von  $\pi$  in den erzeugten Oberwellen zweier benachbarter Domänen. Sind die  $180^\circ$ -Domänen nun ein ungeradzahliges Vielfaches der Kohärenzlänge breit, können sich die frequenzverdoppelten Teilwellen konstruktiv überlagern. Die Ordnung  $n$  des QPM ist definiert als<sup>[52]</sup>

$$n \cdot L = 2n \cdot l_c . \quad (4.2.6)$$

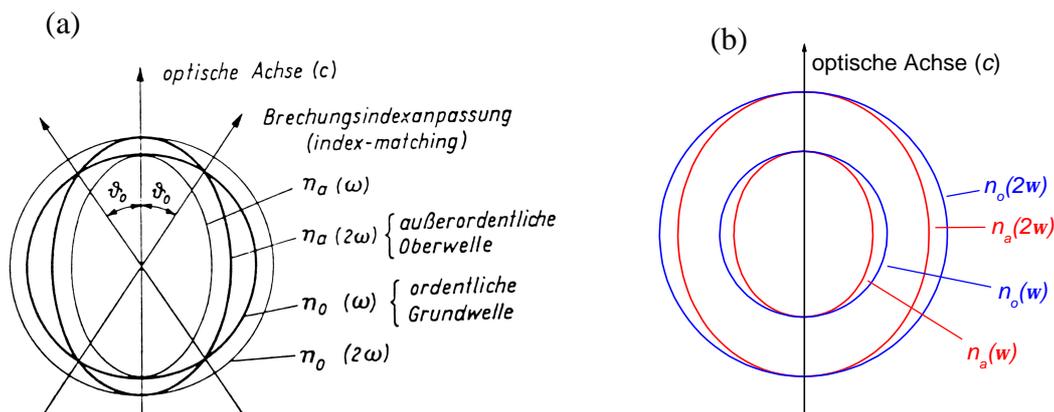


Abbildung 4.2.3: Indexflächen von (a) KDP<sup>[53]</sup> und (b) SBN.

Abb. 4.2.4 zeigt die Domänenstruktur für einige mögliche Ordnungen des *QPM*. Aus Gl. 4.2.6 ergibt sich mit der Kohärenzlänge die *SHG*-Intensität (Gl. 4.2.4) einer *QPM*-Struktur:

$$I_{2\omega} \propto n^{-2}. \tag{4.2.7}$$

Eine Struktur mit *QPM* erster Ordnung ist also viermal effizienter als eine Struktur mit *QPM* zweiter Ordnung.<sup>[54]</sup> Eine häufig angewandte Methode zur Erzeugung der Domänenstruktur ist das Polen mit einem elektrischen Feld über periodisch aufgebraute Elektroden.<sup>[52]</sup>

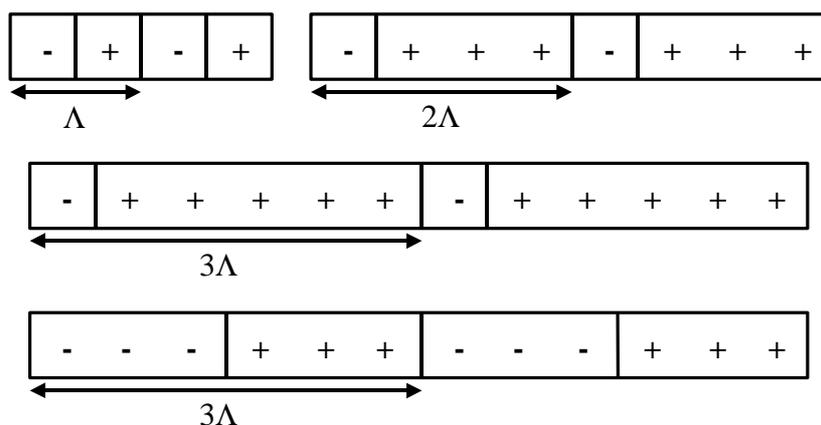
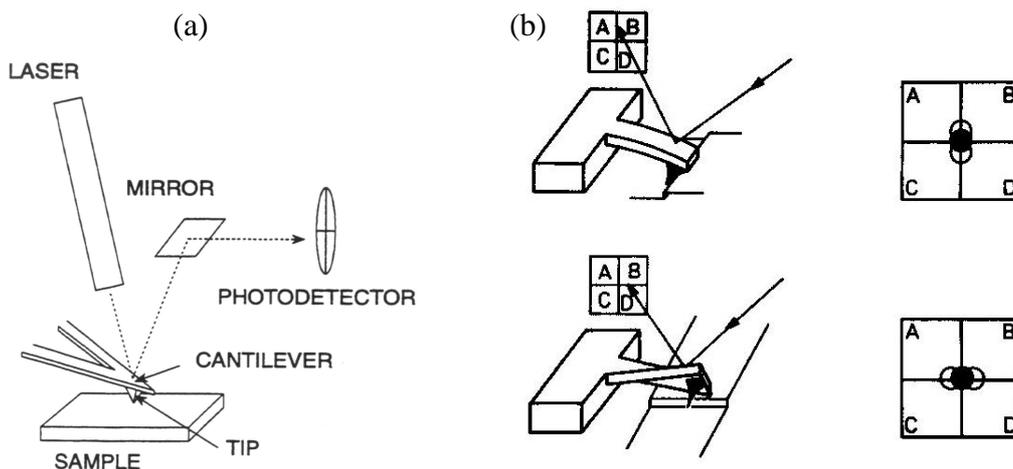


Abbildung 4.2.4: Periodische Domänenstruktur für die erste, zweite und dritte Ordnung des *QPM*. Die „+“- und „-“-Symbole symbolisieren die Polarisation der 180°-Domänen.

### 4.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Rastersondenmikroskopie-Methoden (*SPM*) wie z.B. die *Elektrostatistische Kraftmikroskopie* (*Electrostatic Force Microscopy, EFM*)<sup>[55]</sup> und *Piezoelektrische Kraftmikroskopie* (*Piezoelectric Force Microscopy, PFM*)<sup>[56,57]</sup> haben sich als sehr erfolgreich zur Untersuchung von ferroelektrischen Domänen und Oberflächenstrukturen erwiesen.<sup>[58,59]</sup> Im Vergleich zu anderen Abbildungsmethoden, wie z.B. die *Transmissions-Elektronenmikroskopie* (*Transmission Electron Microscopy, TEM*),<sup>[60]</sup> ist die *SPM* eine zerstörungsfreie Methode, die ohne eine spezielle Probenpräparation auskommt.

In der Rasterkraftmikroskopie (*AFM*) wird die Probenoberfläche mit einer scharfen Spitze abgerastert, um z.B. das Höhenprofil (Topographie) im Ortsraum abzubilden.<sup>[61]</sup> Die Spitze befindet sich am freien Ende eines Federbalkens (*Cantilevers*). Damit können abstandsabhängige Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche durch die Verbiegung bzw. Torsion des Cantilevers detektiert werden. Gemessen wird diese Verbiegung üblicherweise mittels eines auf der Rückseite des Cantilevers fokussierten Laserstrahles (Abb. 4.3.1a).



**Abbildung 4.3.1:** Detektion der Kraft auf den Cantilever bei einem *AFM*.

Der reflektierte Strahl trifft dann auf eine Vier-Quadranten-Diode, bei der im kräftefreien Fall alle vier Segmente gleich ausgeleuchtet werden. Eine Verbiegung bzw. Torsion des Cantilevers führt zu einer Verschiebung des Laserspots und damit zu einem nicht-verschwindenden Differenzsignal der Zeilen- bzw. Spaltensegmente der Diode (Abb. 4.3.1b). Diese Signale werden dann vom Computer zur Darstellung von Bildern ausgewertet.

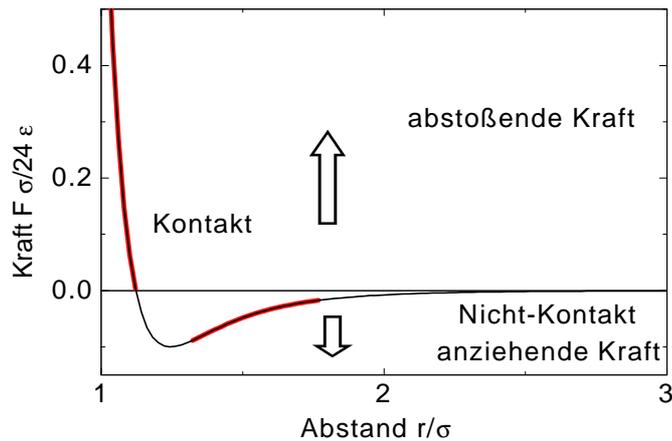
Die wirkende Kraft zwischen Probe und Spitze ist im wesentlichen die interatomare van der Waals-Kraft  $F$ . Sie ist vom Abstand  $r$  der Spitze zur Probe abhängig und ergibt sich aus dem Lennard-Jones-Potential:

$$F = 24\epsilon \left[ 2 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right], \quad (4.3.1)$$

wobei die Konstanten  $\epsilon$  und  $\sigma$  die Stärke der Anziehung in Form einer Energie bzw. den Radius der Abstoßung bezeichnen.

Abb. 4.3.2 zeigt die van der Waals-Kraft in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche. Ebenfalls in die Grafik eingetragen sind zwei Abstandsbereiche. Der eine ist der Kontaktbereich, bei dem die Spitze im Abstand von ein paar Ångstrøm von der Probenoberfläche gehalten wird. In diesem Fall dominiert die kurzreichweitige, abstoßende Kraft zwischen Spitze und Probe aufgrund der Überlappung der Ladungsverteilungen der beteiligten Atome. Sie ist also ein Resultat des Paulischen Ausschließungsprinzips. Die typische Größenordnung für die Gesamtkraft im Kontaktmodus liegt im Bereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-6}$  N. Damit sind vertikale Bewegungen im Sub-Ångstrøm Bereich meßbar.

Der andere Bereich ist der Nicht-Kontaktbereich, bei dem die Spitze zwischen einigen 10 und 100 Ångstrøm von der Probenoberfläche entfernt gehalten wird. Die interatomaren Kräfte sind hier anziehend und eine Folge der langreichweitigen van der Waals-Wechselwirkung. Die Gesamtkraft im Nicht-Kontaktmodus ist mit ca.  $10^{-12}$  N wesentlich geringer als im Kontaktmodus. Daher benutzt man eine sensitive *ac*-Detektion mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers. Der Cantilever wird dazu in eine Schwingung im Bereich seiner Resonanzfrequenz (meist ca. 100 kHz) versetzt, mit einer Amplitude von einigen 10 bis hundert Ångstrøm.



**Abbildung 4.3.2:** Van der Waals-Kraft in Abhängigkeit vom Abstand der Spitze zur Probe.

Ein Kraftgradient verursacht dann eine meßbare Verschiebung der Resonanzfrequenz bzw. der Schwingungsamplitude. Die vertikale Auflösung dieser Detektions-Methode ist mit der des Kontaktmodus vergleichbar. Allerdings ist sie wesentlich anfälliger gegen äußere Vibrationen. Ebenfalls problematisch ist kondensiertes Wasser, das in der Regel als dünner Film über der Probenoberfläche liegt. Während die Spitze den Wasserfilm im Kontaktmodus durchdringt und die Probenoberfläche abbildet, wird im Nicht-Kontaktmodus nur die Oberfläche des Wasserfilms abgebildet. Deswegen sind eine aufwendigere Probenpräparation und Abschirmung des Aufbaus notwendig.

In der vorliegenden Arbeit wurden die *SPM*-Bilder mit einem kommerziellen Rasterkraftmikroskop (TOPOMETRIX™, Explorer) aufgenommen. Abb. 4.3.3 zeigt die schematische Darstellung des Mikroskops. Durch Modifikation des Meßprinzips mit einer geeignet präparierten Spitze können auch andere Kräfte, wie z.B. magnetische oder elektrische, mit dem *AFM* orts aufgelöst gemessen werden. Dementprechend wurden verschiedene Varianten von Rasterkraftmikroskopen entwickelt. Zwei dieser Methoden zur Detektion der ferroelektrischen Polarisation werden in den nächsten beiden Kapiteln detaillierter diskutiert.

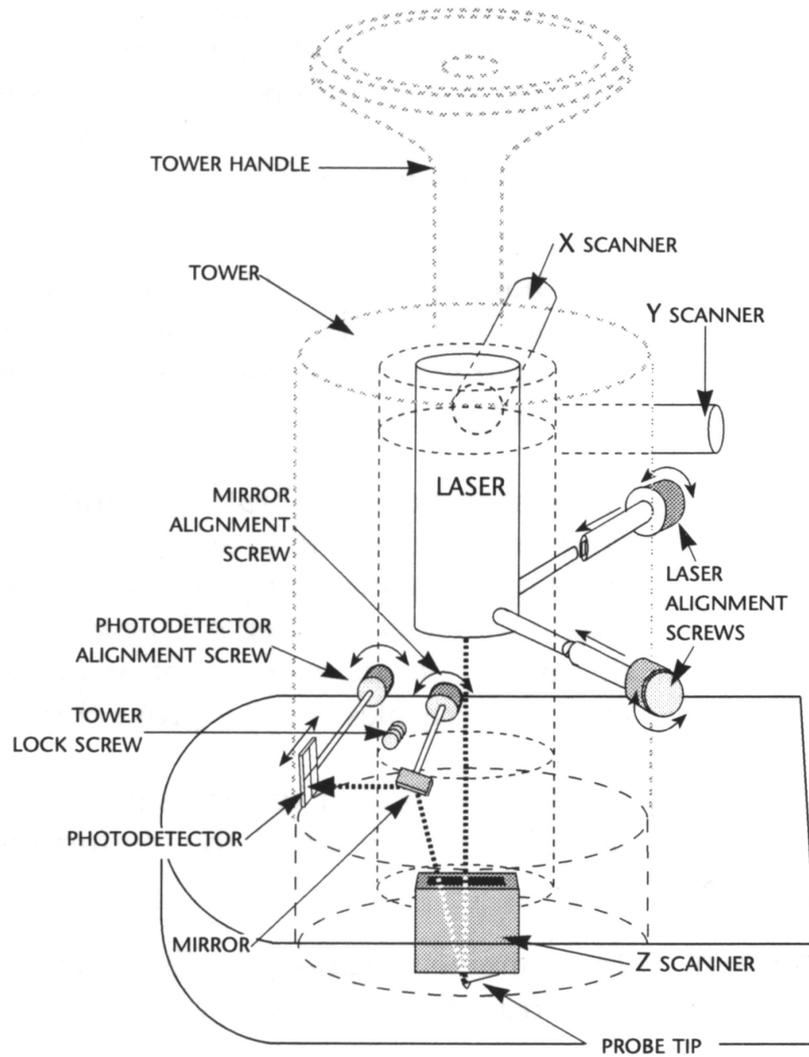


Abbildung 4.3.3: Schematische Darstellung des *AFM*.<sup>[62]</sup>

### 4.3.1 Piezoelektrische Kraftmikroskopie (PFM)

Die Aufnahme der Domänenverteilung in ferroelektrischen Kristallen über deren Oberflächen-Ladungsdichte ist mit Hilfe von zwei Methoden möglich.<sup>[63]</sup> Abb. 4.3.4 zeigt die schematische Meßanordnung für beide Methoden. Die eine ist die *Piezoelektrische Kraftmikroskopie (Piezoelectric Force Microscopy, PFM)*, bei der eine modulierte Spannung  $V(t) = V_{ac} = V_0 \sin \omega t$  zwischen der Meßspitze und der Elektrode unter der Probe angelegt wird.<sup>[56,57]</sup> Dabei befindet sich die Spitze im Kontakt zur Probe. Aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts verursacht das Wechselfeld eine sinusförmige Dickenänderung der ferroelektrischen Probe. Diese kann über die Oszillation des Cantilevers gemessen werden, wobei eine Phasenverschiebung von  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  direkt mit antiparallelen ( $180^\circ$ -) Domänen verknüpft ist.

Die zweite Methode ist die *Elektrostatistische Kraftmikroskopie (Electrostatic Force Microscopy, EFM)*,<sup>[55]</sup> bei der zusätzlich eine Gleichspannung  $V_{dc}$  zwischen Spitze und Probenelektrode angelegt wird,  $V(t) = V_{ac} + V_{dc}$ . Die Spitze befindet sich hierbei nicht im Kontakt zur Probe. Dies erlaubt es, die Normalkomponente der an der Probenoberfläche entstehenden elektrischen Streufelder zu messen. Allerdings ist die Auflösung der Bilder aufgrund der größeren Distanz zwischen Spitze und Probe im Nichtkontaktmodus geringer als im Kontaktmodus. Zusätzlich kann eine Kompensation der Oberflächen-Polarisationsladungsdichte durch freie Oberflächenladungen stattfinden, was die Auflösung der Bilder ebenfalls stark reduziert. Diese Nachteile wurden ausführlich an dem prototypischen Ferroelektrikum  $\text{PbTiO}_3$  untersucht (Kapitel 4.3.2). Letztendlich erwies sich einzig die *PFM* als probate Methode für das SBN.

Die Kräftesignale beider Meßmethoden werden mit einer Vier-Quadranten-Photodiode gemessen und mit einem zweiten Lock-In-Verstärker bei der Frequenz  $\omega$  analysiert (siehe Abb. 4.3.4). Zwei Arten von Cantilevern wurden benutzt. Zum einen ein Platin-beschichteter Cantilever für *EFM* von TOPOMETRIX™ mit einer Resonanzfrequenz von ca. 90 kHz und einer nominellen Federkonstanten von 2-4,5 N/m. Zum anderen ein Cantilever von NANOSENSORS™, der eine Federkonstante von 0,18 N/m und eine Resonanzfrequenz von 12 kHz hat. Er wurde für die hochauflösenden Aufnahmen benutzt.

Ferroelektrische Domänen-Schreibprozesse wurden mit einer an die leitfähige Spitze angelegten statischen Spannung von  $V_{DC} = \pm 80 \text{ V}$  durchgeführt. Dabei wurde die Spitze mit einer Geschwindigkeit von  $25 \mu\text{m/s}$  im Kontakt über die Probenoberfläche gezogen. Temperaturen zwischen  $290 \text{ K}$  und  $350 \text{ K}$  wurden mit einem selbstgebauten Heiztisch erreicht. Die Temperatur wurde mit einem NiCr-Ni Thermoelement mit einer Genauigkeit von  $0,5 \text{ K}$  gemessen. Die untersuchten Proben ( $\text{SBN}:\text{Ce}_{0,0113}$ ) sind dünne Plättchen von ca.  $0,1 \text{ mm}$  Dicke mit der polaren  $c$ -Achse ( $[001]$ -Richtung) senkrecht zur polierten Oberfläche.

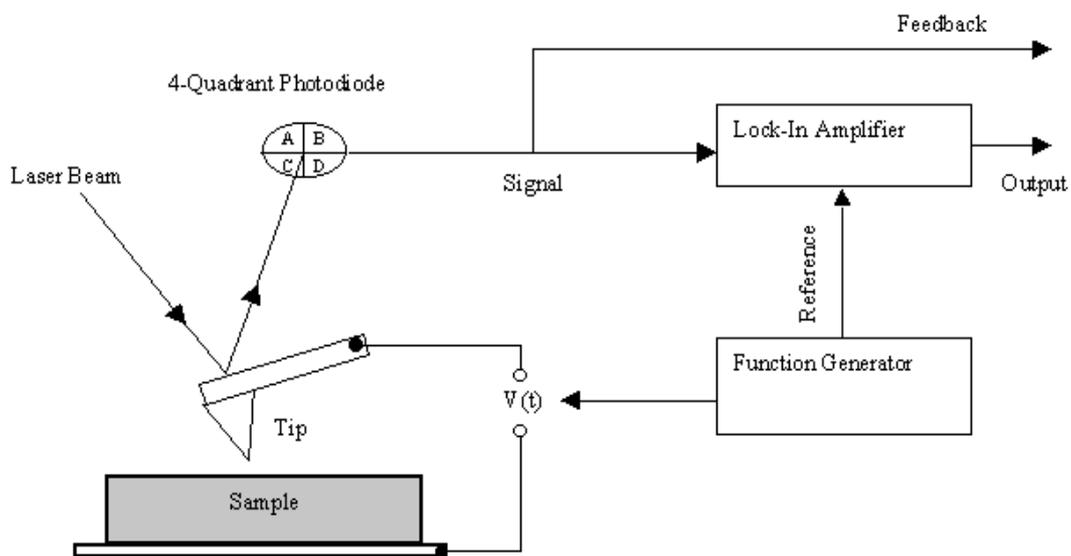


Abbildung 4.3.4: Versuchsaufbau für *PFM* und *EFM*.

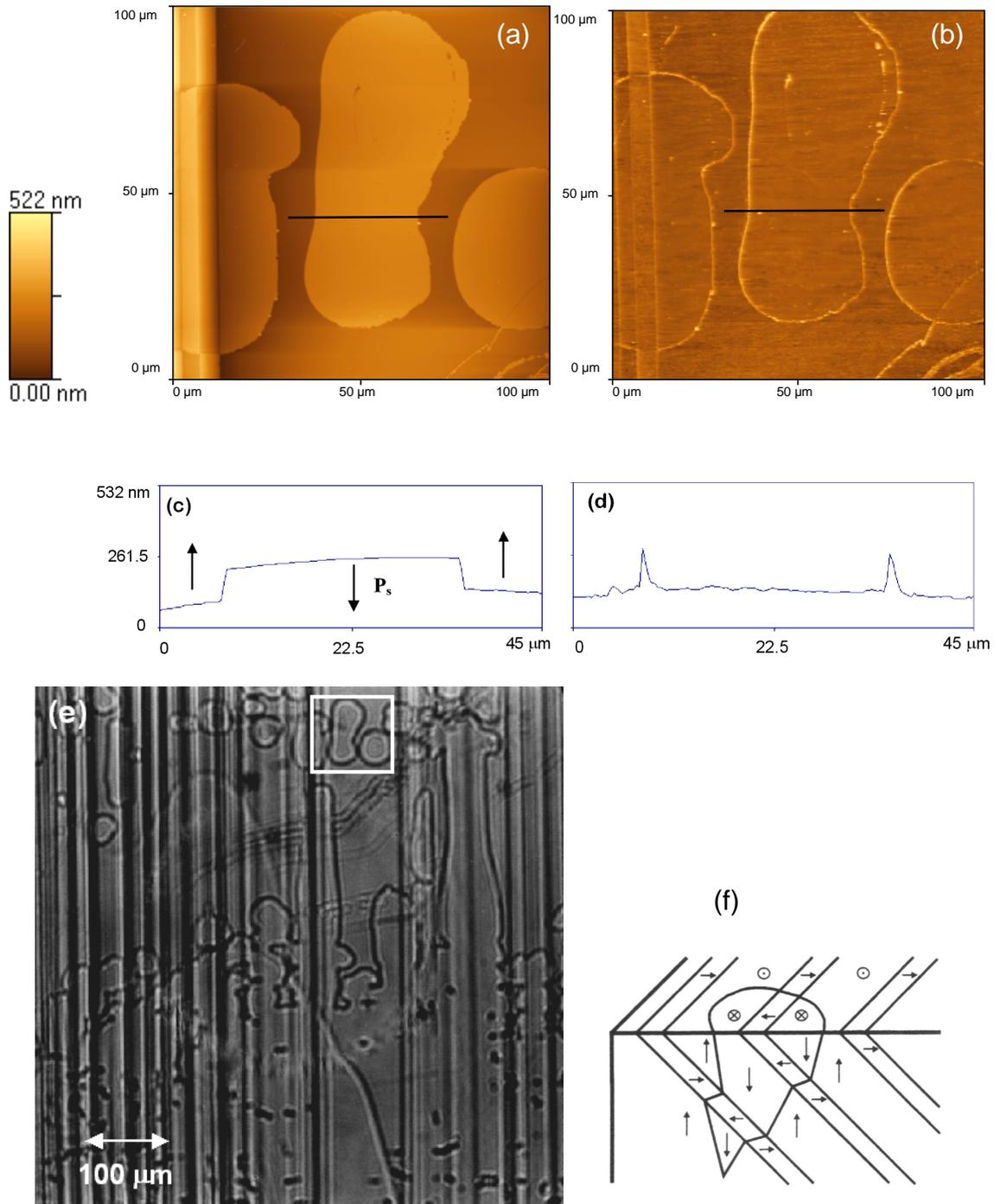
### 4.3.2 Elektrostatische vs. Piezoelektrische Kraftmikroskopie

Zum Vergleich der beiden Meßmethoden wurde das Modell-Ferroelektikum  $\text{PbTiO}_3$  aufgrund seiner typischen  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Domänenstrukturen gewählt.<sup>[63]</sup> Von besonderem Interesse sind dabei die  $180^\circ$ -Domänen, da es in SBN keine  $90^\circ$ -Domänen gibt.

Die  $\text{PbTiO}_3$  Einkristalle wurden von Herrn Prof. Dr. Jan Dec von der University of Silesia, Polen, mit der sogenannten Flußmethode hergestellt. Dabei wurde im wesentlichen die Prozedur von Fesenko *et al.*<sup>[64]</sup> befolgt. Als Ergebnis erhält man dünne Plättchen, wobei hier nur solche mit einer Orientierung der Hauptflächen parallel zur kubischen  $\{001\}$ -Ebene benutzt wurden. Einer der verwendeten Kristalle ( $3 \times 1,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$ ) wurde mit einer wässrigen Lösung aus HF und HCl bei Zimmertemperatur geätzt, um die  $180^\circ$ -Domänen mit dem AFM sichtbar machen zu können. Die geätzten Strukturen wurden mit einem Polarisationsmikroskop (Leitz, SM-LUX-POL) mit 40-facher Vergrößerung abgebildet (Abb. 4.3.5e). Man erkennt gut die  $90^\circ$ -Domänenwände (vertikale Streifen), die parallel zu den langen Kanten des Kristalls orientiert sind. Die  $180^\circ$ -Domänen haben eine eher kreisförmige Struktur bzw. bestehen aus Kombinationen von Kreisen. Einige dieser  $180^\circ$ -Domänenwände ("reziproke") sind in einer großen  $c$ -Domäne eingebettet (Quadrat in Abb. 4.3.5e).

Die Topographie-Aufnahme dieser Region (Abb. 4.3.5a) bzw. das Querschnittsprofil (Abb. 4.3.5c) zeigen, daß diese reziproken Domänen (helle Bereiche) höher sind als die Umgebung. Aufgrund der verwendeten Ätzlösung, bei der die Ätzrate für  $+c$ - ( $P_s$  zeigt aus dem Kristall) höher ist als für  $-c$ -Domänen ( $P_s$  zeigt in den Kristall),<sup>[65]</sup> müssen die reziproken Domänen  $-c$ - und die Umgebung  $+c$ -Domänen sein. Abb. 4.3.5(f) veranschaulicht die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen der reziproken- und der  $90^\circ$ -Domänen noch einmal in einer Skizze.

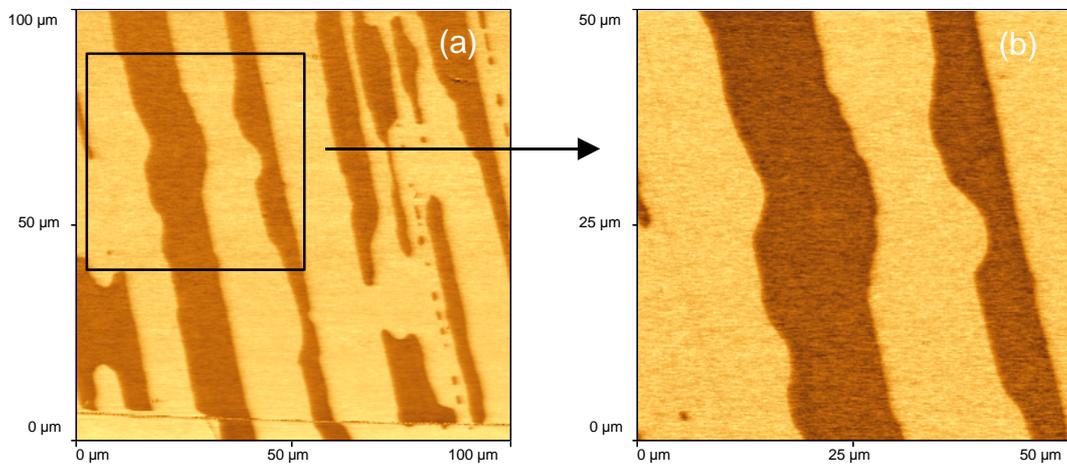
Das EFM-Bild von dieser Domänenstruktur (Abb. 4.3.5b), bei dem aufgrund der Oberflächenladungen mit unterschiedlicher Polarität helle Kontraste für die reziproken Domänen zu erwarten sind, zeigt aber nur an den Kanten der Domänen einen hellen Kontrast. Die Umgebung hat denselben dunklen Kontrast wie das Innere der reziproken Domänen, wie man am Querschnittsprofil erkennen kann (Abb. 4.3.5d).



**Abbildung 4.3.5:** SPM-Bilder von  $180^\circ$ - $c$ -Domänen in einem geätzten  $\text{PbTiO}_3$  Kristall. (a) AFM-Topographie und (b) EFM-Bild. Die Diagramme (c) und (d) sind Querschnittsprofile entlang der Linien in (a) und (b). Das Bild (e) zeigt eine Aufnahme mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops. Das Quadrat markiert denselben Bereich, der die in (a) und (b) gezeigten  $180^\circ$ - $c$ -Domänen enthält. (f) Skizze der reziproken Domänenstruktur.

Der Grund dafür sind freie Oberflächenladungen, welche die Polarisations-Ladungsdichte an der Oberfläche abschirmen, so daß keine Unterscheidung von  $\pm c$ -Domänen mit dem *EFM* mehr möglich ist. Nur die steilen Kanten bleiben unkomponiert und können mit dem Nichtkontakt-*EFM* gemessen werden.

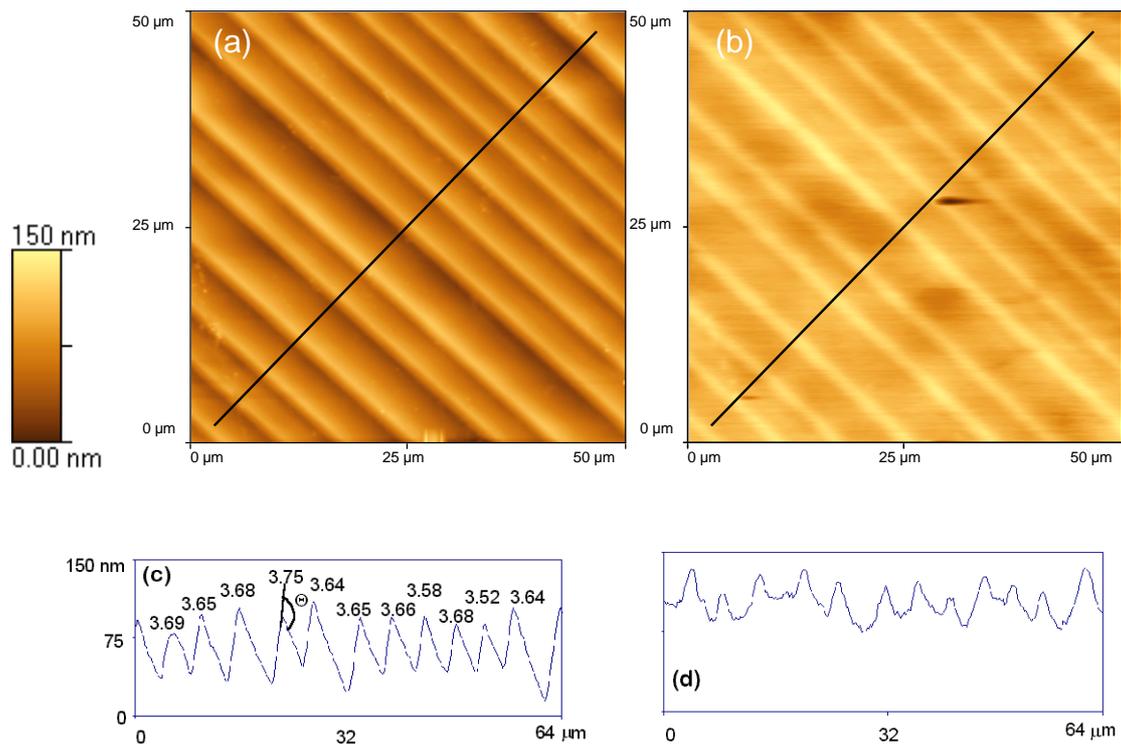
Im Gegensatz dazu werden freie Oberflächenladungen beim *PFM* von der Meßspitze entfernt, da diese sich im Kontakt zur Probe befindet. Eine Kompensation findet hier also nicht statt. Abb. 4.3.6(a) zeigt eine streifenartige  $180^\circ$ -Domänenstruktur in  $\text{PbTiO}_3$ . Um die Meßspitze vor einer Zerstörung aufgrund der großen Oberflächenkorrugation zu schützen, wurde eine ungeätzte Probe ( $4 \times 1,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$ ) benutzt. Die Topographie solcher  $180^\circ$ -Domänen ist eben (hier nicht gezeigt), da es keine elastischen Verzerungen zwischen den Domänen gibt. Die hellen Bereiche entsprechen  $-c$ - und die dunklen  $+c$ -Domänen. Abb. 4.3.6(b) zeigt den vergrößerten Bereich aus dem Quadrat von Abb. 4.3.6(a). Die Streifen sind nicht so regelmäßig wie bei  $90^\circ$ -*a-c*-Domänen (Abb. 4.3.7), aber auch nicht kreisförmig wie bei der geätzten Probe (Abb. 4.3.5a und b).



**Abbildung 4.3.6:** (a) Streifenartige  $180^\circ$ -*c*-Domänen in einem gewachsenen  $\text{PbTiO}_3$  Kristall aufgenommen mit *PFM*. (b) Eine vergrößerte Aufnahme aus dem markierten Quadrat.

Im Vergleich mit diesen *PFM*-Bildern haben *EFM*-Aufnahmen eine wesentlich geringere Auflösung. Dies wird bei den  $90^\circ$ -*a-c*-Domänen in natürlichem  $\text{PbTiO}_3$  deutlich. Abb. 4.3.7(a) zeigt das Topographie-Bild. Die parallelen Streifen sind typisch für die lamellenartigen *a-c*-Domänen. Das Querschnittsprofil (Abb. 4.3.7c) zeigt die Sägezahn-Struktur der Oberfläche.

Die Oberflächen-Knickwinkel  $Q$  sind über den jeweiligen Domänengrenzen eingetragen. Zu beachten ist, daß die Winkel aufgrund der unterschiedlichen Skalierung der *x*- und *z*-Achse stark vergrößert sind. Der Mittelwert von  $3,65^\circ \pm 0,05^\circ$  für den Knickwinkel stimmt gut mit dem theoretischen Wert,  $90^\circ - 2 \tan^{-1}(c/a) = 3,6^\circ$ ,<sup>[66]</sup> überein. Abb. 4.3.7(b) zeigt die *EFM*-Aufnahme derselben Region. Die hellen Streifen gehören zu den schmalen *a*-Domänen und die dunklen zu den breiteren *c*-Domänen mit einer Polarisation  $P_s$  senkrecht zur Oberfläche.



**Abbildung 4.3.7:** SPM-Bilder von  $90^\circ$  *a-c*-Domänen in einem natürlichen  $\text{PbTiO}_3$  Kristall. (a) *AFM*-Topographie und (b) *EFM*-Aufnahme. Die Diagramme (c) und (d) sind Querschnittsprofile entlang der Linie in (a) und (b). Die Oberflächen-Knickwinkel  $Q$  sind über den jeweiligen Domänengrenzen in (c) eingetragen.

Wie schon in Abb. 4.3.5 gezeigt, kann auch hier nicht zwischen  $+c$ - und  $-c$ -Domänen unterschieden werden. Wahrscheinlich ist die Oberflächen-Polarisation wieder vollständig durch bewegliche Ladungsträger abgeschirmt. Allerdings ist der *EFM*-Modus aber auch nicht sensitiv auf  $a$ -Domänen ( $P_s$  ist in der Ebene). Trotzdem kann hier zwischen  $c$ - und  $a$ -Domänen unterschieden werden, wie die Abb. 4.3.7(d) deutlich zeigt. Der Grund dafür ist eine unterschiedliche Polarisation  $P = \epsilon_0 \chi E$ , die in der Umgebung der Spitze induziert wird. Da die Suszeptibilität  $c_{11}$  der  $a$ -Domänen etwa drei mal größer ist als die der  $c$ -Domänen,  $c_{33}$ , wird das elektrische Feld zwischen Spitze und Probenoberfläche reduziert. Daher kann man zwischen  $a$ - und  $c$ -Domänen unterscheiden, nicht aber zwischen  $+c$ - und  $-c$ -Domänen.

Die Summe der in diesem Kapitel diskutierten Nachteile macht die *EFM*-Methode eher untauglich zur Detektion von  $180^\circ$ - $c$ -Domänen. Erste Versuche an SBN brachten wenig Erfolg, so daß letztendlich ausschließlich die *PFM* benutzt wurde.