

# Oberflächenstrukturen modularer Systeme - Darstellung von regelmäßig angeordneten, polaren Nanodomänen mittels Piezoresponse Force Microscopy

---

Dissertation zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades "Doctor rerum naturalium" (Dr.rer.nat.) der Georg-August-Universität Göttingen im Promotionsprogramm Chemie der Georg-August-University School of Science (GAUSS)

Vorgelegt von Claudia Kofahl aus Nordhausen

Göttingen, 08.06.2020



Betreuungsausschuss:

Prof. Dr. Götz Eckold, Institut für Physikalische Chemie

PD Dr. Helmut Klein, Geowissenschaftliches Zentrum

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Götz Eckold, Institut für Physikalische Chemie

Korreferent: PD Dr. Helmut Klein, Geowissenschaftliches Zentrum

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Dr. Heidrun Sowa, Geowissenschaftliches Zentrum

Jun.-Prof. Dr. Nathalie Kunkel, Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. Burkhard Geil, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Alec Wodtke, Institut für Physikalische Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2020



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theorie.....	3
2.1	Piezoelektrizität .....	3
2.2	Phasenumwandlung/ Landau Theorie.....	4
2.3	Modulierte Phasen .....	5
2.3.1	Eigenschaften .....	5
2.3.2	Landau Theorie inkommensurabler Phasen.....	7
2.3.3	Lock-in Phasenumwandlung.....	10
2.3.4	Defekteinbau .....	11
2.4	Symmetrie und Eigenschaften des modulierten Systems .....	13
2.4.1	Symmetrie .....	14
2.4.2	Wichtige Eigenschaften .....	14
2.5	Diffraction.....	15
2.5.1	Grundlagen .....	15
2.5.2	Diffraction an der modulierten Phase von KRZC.....	16
3	Kristallzucht und Messmethoden.....	19
3.1	Kristallzucht und Probenpräparation .....	19
3.1.1	Kristallzucht .....	19
3.1.2	Probenpräparation .....	20
3.2	Messmethoden.....	26
3.2.1	Oberflächenmessungen mit AFM und PFM .....	26
3.2.2	Bulkmessungen mit $\gamma$ -Diffraction.....	38
3.2.3	Flüssigszintillationsspektroskopie .....	46
4	Ergebnisse und Diskussion .....	50
4.1	Oberflächenmessungen mit AFM und PFM .....	50
4.1.1	$(K_{0.96}Rb_{0.04})_2ZnCl_4$ - (010)-Fläche.....	50
4.1.2	$(K_{0.96}Rb_{0.04})_2ZnCl_4$ - (100)-Fläche.....	55
4.2	Volumenmessungen mit $\gamma$ -Diffraction .....	59
4.2.1	Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit.....	60
4.3	Vergleich zwischen Oberflächen- und Volumenmessungen .....	66
4.3.1	Vergleich verschiedener Auslagerungstemperaturen.....	66
4.3.2	Kinetik der Lock-in Phasenumwandlung .....	68
5	Ausblick.....	79

6	Zusammenfassung.....	82
7	Literaturverzeichnis .....	84
8	Abkürzungsverzeichnis .....	90
9	Abbildungsverzeichnis.....	91
	Danksagung .....	98
	Lebenslauf .....	100

# 1 Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, polare, ferroelektrische Nanodomänen an Oberflächen nachzuweisen und visuell darzustellen. Weiterhin soll die Kinetik der Phasenumwandlung an polaren Oberflächen untersucht und mit der Volumenkinetik verglichen werden. Die Bulkkinetik wurde bereits intensiven Untersuchungen unterzogen (Elisbihani 2002; Behrendt 2016). In wieweit sich die Oberflächenkinetik und Volumenkinetik unterscheiden, ist noch nicht bekannt, da diese Oberflächen bisher nie direkt untersucht werden konnten. Es gibt bereits seit langem molekulardynamische Simulationen (Parlinski 1987), welche den Mechanismus der Phasenumwandlung theoretisch beschreiben, doch sie konnten bisher nicht experimentell nachgewiesen werden. Dieser Beweis soll in dieser Arbeit erbracht werden.

Selbstorganisierte Nanostrukturen werden derzeit als Vorlagen für die Entwicklung integrierter Speichervorrichtungen angesehen, z. B. in (Cui et al. 2018). Vorstellbar wäre auch eine Anwendung solcher Strukturen im Bereich der Adsorption polarer Moleküle oder der heterogenen Katalyse an Oberflächen. Auch die Übertragung von Substrateigenschaften im nanoskaligen Bereich auf Beschichtungsmaterialien gewinnen zunehmend an Bedeutung (Sinterhauf et al. 2020). Daher sind Untersuchungen in Bezug auf nanoskalige Substrateigenschaften von enormem Interesse. In diesem Zusammenhang können modulierte Systeme interessante alternative Konzepte liefern.

In ferroelektrischen Materialien wird vorausgesagt, dass polare Nanodomänen in der Nähe eines Lock-in-Übergangs zwischen kommensurablen (C) und inkommensurablen (Inc) Phasen existieren (Janovec 1983a; Kawasaki 1983), aber der Nachweis ihrer Existenz an Oberflächen im direkten Raum und ihrer möglichen Manipulation ist noch nicht abgeschlossen und damit eine herausfordernde Aufgabe. Bei höheren Temperaturen wird die Inc-Phase üblicherweise durch eine sinusförmige Modulation beschrieben, die durch Satellitenreflexionen gekennzeichnet ist (Leist et al. 2013). Bei Annäherung an die Lock-in-Temperatur  $T_C$  nimmt ihre Wellenlänge zu und führt zu einer rechteckigeren Modulation. Daher kann die Inc-Phase in der Nähe des Lock-in-Übergangs als eine geordnete Folge von entsprechenden Nanodomänen mit antiparalleler Polarisierung (Janovec 1983a; Kawasaki 1983) angesehen werden, die durch sogenannte Diskommensurationen getrennt sind. Diese Anordnung wird häufig als Multisoliton-Struktur bezeichnet. Jede Variation der Modulationswellenlänge ist mit der Keimbildung von topologischen Defekten verbunden, die als Stripples und Anti-Stripples bezeichnet werden.

Die Familie der  $A_2BX_4$ -Verbindungen weist eine Vielzahl unterschiedlicher modulierter Strukturen auf. Mechanismus und Kinetik ihrer Phasenübergänge wurden mit verschiedenen und komplementären Methoden eingehend untersucht (Leist et al. 2013; Behrendt 2016; Behrendt und Eckold 2017; Eckold et al. 1997, 1998; Elisbihani und Eckold 2004; Elisbihani 2002; Elisbihani et al. 2009; Leist et al. 2008, 2011). Aus dieser Gruppe wird Rb-dotiertes  $K_2ZnCl_4$  (KRZC) als Modellsubstanz ausgewählt, da die Multidomänenstruktur bei Raumtemperatur (RT) stabilisiert werden kann (Behrendt und Eckold 2017). Während die Übergangstemperatur  $T_C$  von  $K_2ZnCl_4$  403 K beträgt (Mashiyama et al. 1992), wird sie durch Zugabe von 4 %  $Rb_2ZnCl_4$  auf 380 K verschoben. In dem dotierten System kann die Inc-Phase durch Abschrecken eingefroren werden, sodass AFM-Untersuchungen der Nanodomänen bei RT möglich sind.  $K_2ZnCl_4$  gehört in der Paraphrase zur orthorhombischen Raumgruppe Pmcn mit Git-

terparametern  $a = 0.726$  nm,  $b = 1.240$  nm und  $c = 0.892$  nm (Mikhail und Peters 1979). Die Modulationsrichtung ist entlang  $c$  und der Lock-in-Übergang führt zu einer ferroelektrischen dreifachen Überstruktur mit Polarisation entlang  $a$ . Wenn der effektive Ordnungsparameter jeder Einheitszelle der Ursprungsphase durch einen Pseudospin dargestellt wird, können sechs verschiedene entsprechende Domänen mit einer jeweiligen Phasenverschiebung von  $60^\circ$  unterschieden werden. Daher ist das Multisoliton-Regime der Inc-Phase als eine geordnete Folge dieser  $60^\circ$ - Domänen anzusehen. Jede zweite Domäne hat dieselbe Polarisation, die durch Domänen mit umgekehrter Polarisation getrennt ist. Die Erzeugung eines vollständigen Satzes von 6 Nanodomänen führt zu nur einer zusätzlichen Periode der gesamten Modulationswelle. Folglich hängt die Domänenbreite  $d$  mit dem Misfitparameter  $\delta$  zusammen, der die Differenz zwischen der Satellitenposition und dem entsprechenden Wert in reziproken Gittereinheiten beschreibt. Es wird daher erwartet, dass die (100)-Oberfläche eines Einkristalls eine Ladungsdichtewelle mit genau dieser Periodizität trägt, die üblicherweise in der Größenordnung von etwa 10 nm liegt. Während in  $K_2ZnCl_4$  (KZC) und  $Rb_2ZnCl_4$  (RZC) die Solitonstruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet wurde (Pan et al. 1990; Bestgen 1986), wurde die polare Oberflächenstruktur nie direkt nachgewiesen. Daher ist die vorliegende Studie unter Verwendung der Piezoresponse force microscopy (PFM) die erste direkte Beobachtung einer selbstorganisierten polaren Nanostruktur an einer Oberfläche. Auch die theoretisch postulierte Keimbildung von topologischen Defekten (Stripples und Anti-Stripples) zur Variation der Modulationswellenlänge wird in dieser Arbeit erstmals in einem Experiment an der Oberfläche bewiesen.



## 2 Theorie

### 2.1 Piezoelektrizität

Piezoelektrizität beschreibt eine Eigenschaft eines Festkörpers, bei der durch mechanische Deformation elektrische Oberflächenladungen induziert werden (direkter piezoelektrischer Effekt). Dieser Effekt wurde 1880 von Pierre und Jacques Curie an einem Turmalin-Kristall entdeckt (Curie und Curie 1880). Das Auftreten einer Oberflächenladung ist mit einem elektrischen Feld im Kristall verknüpft. Daher musste auch der gegenteilige Effekt, bei dem durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Deformation entsteht, möglich sein. Man nennt ihn inversen piezoelektrischen Effekt. Er wurde erstmals 1881 von M.G. Lippmann aufgrund von thermodynamischen Überlegungen postuliert und noch im selben Jahr von Jacques und Pierre Curie experimentell nachgewiesen. Da piezoelektrische Effekte richtungsabhängig Tensoreigenschaften sind, ändert sich die Richtung des Effektes, wenn sich die Richtung der Ursache ändert. Dies lässt sich an einem Beispiel besser verdeutlichen. Im Falle des inversen longitudinalen piezoelektrischen Effektes bedeutet das, es ändert sich auch die Richtung der longitudinalen Deformation, wenn die Polarität der angelegten Spannung wechselt. Direkter und inverser piezoelektrischer Effekte treten stets gleichzeitig auf. D.h. zu der Deformation, resultierend aus der angelegten Spannung, geht wiederum eine Spannung hervor, welche der anfänglichen Beanspruchung entgegen wirkt. Dieser sekundäre Effekt ist jedoch im Allgemeinen verschwindend gering und kann daher in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Ein Ausnahmefall ist z.B. Quarz. (Gohlke 1954)

Die Oberflächenladung  $Q$  ist proportional zur Kraftwirkung  $F$

$$Q \sim F,$$

aufgrund der direkten Proportionalität ist für Berechnungen ein piezoelektrischer Koeffizient nötig.

Bei dem longitudinalen piezoelektrischen Effekt ist die auftretende Deformation in der gleichen Richtung wie das aufgebrachte elektrische Feld. Dagegen ist beim transversalen piezoelektrischen Effekt die Reaktion senkrecht zur Aktionsachse. Voraussetzungen für Piezoelektrizität in Kristallen sind eine oder mehrere polare Achse, also Kristallachsen ohne Symmetriezentrum. Von den 32 Kristallklassen, besitzen 21 kein Symmetriezentrum und davon sind 20 piezoelektrisch. Dazu gehören die Kristallklassen: 1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm, 222, 4, 422, 42m, 32, 6, 622, 62m, 23 und 43m. Es tritt nur dann Piezoelektrizität auf, wenn sich bei Krafteinwirkung der Schwerpunkt der negativen und positiven Ladungen gegeneinander verschiebt.

Alle Piezoresponse Mikroskopie Experimente (PFM-Piezoresponse **F**orce **M**icroscopy) basieren auf dem inversen piezoelektrischen Effekt.

Die Ferroelektrika sind eine Untergruppe der Piezoelektrika, was bedeutet, dass alle Substanzen mit ferroelektrischen Eigenschaften auch piezoelektrisch sein müssen. Ferroelektrika sind Substanzen bei denen die spontane Polarisation durch ein elektrisches Feld oder mechanischen Druck bzw. Spannung in eine andere stabile Lage gebracht werden kann. Die Polarisation verschwindet beim Phasenübergang bei kritischen Temperatur  $T_f$ , oberhalb dieser ist das System paraelektrisch. Unterhalb von

$T_l$  können sich ferroelektrische Domänen ausbilden. Als Domänen werden räumliche Bereiche mit homogener Polarisierung bezeichnet, sie sind durch Domänenwände, voneinander getrennt.

## 2.2 Phasenumwandlung/ Landau Theorie

Unter einer Phasenumwandlung versteht man strukturelle Änderungen in einem System, z.B. die Änderung des Aggregatzustandes, der Kristallstruktur oder auch der Spin-Anordnung. Im Rahmen der Landau-Theorie lassen sich Phasenumwandlungen phänomenologisch beschreiben. Die Theorie beruht auf einer Potenzreihenentwicklung der Dichte der freien Energie  $F$  als Funktion des Ordnungsparameters  $\eta$  bis zum 2. Glied. Er gibt die Abweichung einer hochsymmetrischen Phase  $\eta = 0$ , von der einer niedersymmetrischen  $\eta \neq 0$  an. In erster Näherung werden bei der Potenzreihenentwicklung nur Glieder berücksichtigt, deren Terme mit der Symmetrie beider Phasen übereinstimmen. Es konnte gezeigt werden, dass ungerade Terme aus Symmetriegründen wegfallen.

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6 + \dots \quad (2.1)$$

$F_0$  ist die freie Energie in der paraelektrischen Phase,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind Entwicklungskoeffizienten, von denen nur  $\alpha$  als temperaturabhängig angenommen wird. Bei Phasenübergängen in einem Ferroelektrikum wird als Ordnungsparameter die spontane Polarisation  $P$  gewählt.

Ist der Entwicklungskoeffizient  $\beta$  negativ, handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung. In der Hochtemperaturphase  $T > T_c$  existiert nur ein Minimum in der freien Enthalpie bei  $\eta = 0$  ( $P = 0$ ). Nahe der Phasenumwandlung erscheinen zwei weitere Minima. Bei  $T = T_c$  sind alle Minima energetisch äquivalent. Hierbei liegen die zwei polare und eine unpolare Phase im Gleichgewicht vor. Die beiden polaren Phasen sind entgegengesetzt polarisiert. Bei  $T < T_c$  aber nahe der Phasenumwandlungstemperatur wird die Energie der Hochtemperaturphase durch eine Barriere von Zustand geringerer freier Enthalpie getrennt und ist dadurch metastabil. Bei noch tieferen Temperaturen liegen nur noch zwei Minima, die Tieftemperaturphase vor. Der Phasenübergang erster Ordnung zeichnet sich durch eine sprunghafte Änderung des Ordnungsparameters aus.

Sind  $\beta$  und  $\gamma$  positiv, ist der Phasenübergang zweiter Ordnung. Auch hier existiert in der Hochtemperaturphase  $T > T_c$  nur ein Minimum in der freien Enthalpie bei  $\eta = 0$  ( $P = 0$ ). Bei der Phasenumwandlung bei  $T = T_c$  wird die Krümmung der Kurve Null. Während des Abkühlvorganges nimmt die Stabilität der Hochtemperaturphase immer mehr ab. Der Phasenübergang zweiter Ordnung zeichnet sich durch eine kontinuierliche Änderung des Ordnungsparameters aus.

In Abbildung 2.2.1 ist der Verlauf der freien Enthalpie als Funktion des Ordnungsparameters, für Phasenumwandlungen erster und zweiter Ordnung, schematisch aufgetragen.

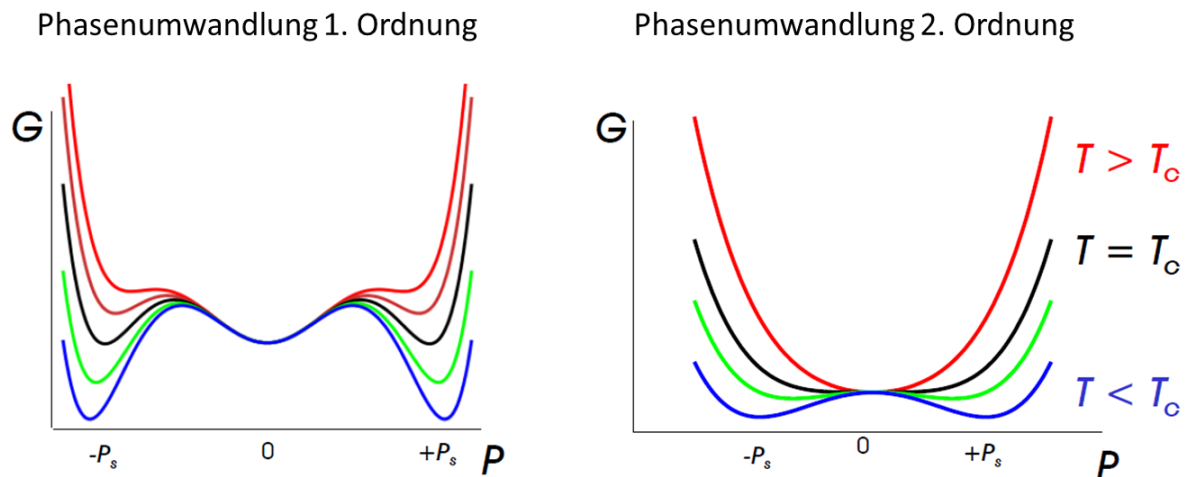


Abbildung 2.2.1 Schematische Auftragung der freien Enthalpie als Funktion der Polarisation.

## 2.3 Modulierte Phasen

Hier werden displazive Phasenübergänge betrachtet, wie sie in dem in dieser Arbeit verwendeten Modellsystem vorhanden sind. Im Allgemeinen nimmt die Phononfrequenz einer dynamischen Gitterschwingung mit sinkender Temperatur zu. Beim Abkühlen schrumpft das Gitter, damit kommen sich die Atome und damit auch die Elektronen näher, womit die Wechselwirkungen zu nehmen. Dadurch nimmt die Frequenz zu, das Phonon wird härter. Bei einer Softmode nimmt der Ordnungsparameter, in diesem Fall die Frequenz der Gitterschwingungen beim Abkühlen kontinuierlich ab, bis sie bei der Phasenumwandlung gleich Null ist (vgl. Abbildung 2.2.1). Dabei können die Atome Positionen außerhalb ihrer Gleichgewichtslage einnehmen, wodurch eine periodische Verzerrung des Kristallgitters entsteht. Die Theorie der Softmode (Unoki und Sakudo 1967) wurde erstmals an Strontiumtitanat  $\text{SrTiO}_3$  bewiesen (Cowley 1996). In  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  wurde eine solche Softmode von Wada (Wada et al. 1978) mittels Raman Spektroskopie beobachtet.

### 2.3.1 Eigenschaften

Aus der periodischen Verzerrung des Kristallgitters ergeben sich zusätzliche Reflexe im Beugungsbild (Kapitel 2.5). Diese Satellitenreflexe benötigen zur Charakterisierung einen Modulationswellenvektor  $q_{inc}$ , der nicht über ganzzahlige Miller'sche Indizes beschrieben werden kann. Die Modulationswellenlänge in der inkommensurablen Phase ist kein rationales Vielfaches des Gitterparameters der Modulationsrichtung (Abbildung 2.3.2). In der kommensurablen Phase von KZC entspricht die Modulationswellenlänge  $3c$  (Abbildung 2.3.1), dementsprechend besteht die neue Elementarzelle in der kommensurablen Überstruktur aus 3 Elementarzellen in der unmodulierten Phase. Der Modulationswellenvektor der inkommensurablen Phase setzt sich aus der Summe des Wellenvektors der

kommensurablen Phase  $q_C$  (Abbildung 2.3.1) und dem Produkt aus Misfitparameter  $\delta$  und  $c^*$  zusammen.

$$\underline{q}_{inc} = \underline{q}_C + \delta \underline{c}^* \quad (2.3)$$

Bei einem System mit dreifacher Überstruktur ist der Wellenvektor der kommensurablen Phase

$$\underline{q}_C = 1/3 \underline{c}^* \quad . \quad (2.4)$$

Der Misfitparameter  $\delta$  ist von äußeren Faktoren wie Druck und Temperatur abhängig. Die Stabilität der inkommensurablen Phase ist auf einen beschränkten Temperaturbereich begrenzt. Üblicherweise wird eine inkommensurable Struktur bei Temperaturabnahme zu einer kommensurablen Überstrukturphase. Als Lock-in-Umwandlung wird die Änderung der Modulation, beim Phasenübergang von der kommensurablen in die inkommensurable Phase bezeichnet. Viele Vertreter der  $A_2BX_4$ -Gruppe weisen eine inkommensurable Phase auf (Cummins 1990; Blinc und Levanyuk 1985).

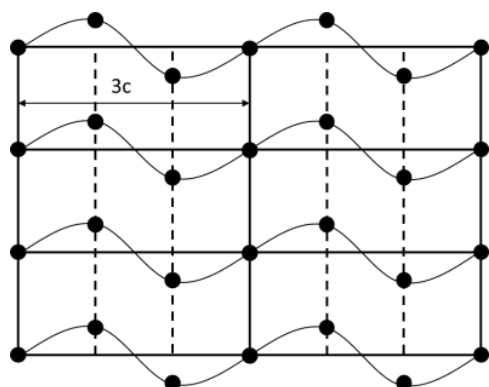


Abbildung 2.3.1 Schematische Darstellung der Auslenkung der Atome in der kommensurablen Phase (C).

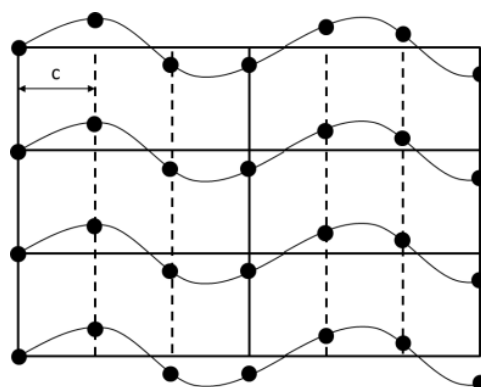


Abbildung 2.3.2 Schematische Darstellung der Auslenkung der Atome in der inkommensurablen Phase (Inc).

### 2.3.2 Landau Theorie inkommensurabler Phasen

Bei der im vorherigen Kapitel dargestellten allgemeinen Landau-Theorie sind aus Symmetriegründen nur die geraden Terme in der Entwicklung und damit nur geradzahlige Überstrukturen erlaubt. Dabei wird die Ortsabhängigkeit des Ordnungsparameters vernachlässigt. Für die Beschreibung der Phasenübergänge modulierter Strukturen, muss die Ortsabhängigkeit des Ordnungsparameters mit einbezogen werden. Dafür ist nach Ginsburg ein Gradiententerm in der Potenzreihenentwicklung nötig, als Lifshitz-Invariante  $\eta \nabla \eta^* - \eta^* \nabla \eta$  bezeichnet. Es ergibt sich ein komplexer Ordnungsparameter, welcher als Welle mit einer Amplitude  $\rho(z)$  und einer Phase  $\varphi(z)$  beschrieben wird.

$$\eta(z) = \rho(z) \cdot e^{i\varphi(z)} = \rho(z) \cdot e^{i\mathbf{q}_{Inc}z} \quad (2.5)$$

Die Ausbildung der Modulation der inkommensurablen Phase wird durch die Lifshitz-Invariante begünstigt (Blinic et al. 1986). Nahe  $T_I$  lässt sich die inkommensurable Phase als ebene Welle mit einem Wellenvektor  $\mathbf{q}_{Inc}$  beschreiben. Mit sinkender Temperatur nimmt die Verzerrung der Modulation immer mehr zu, wodurch zusätzlich Fourier-Komponenten auftreten. Es konnte gezeigt werden (McMillan 1976), dass die Anregung der Phase energetisch günstiger ist, als die Änderung der Amplitude. Daher wird in diesem Ansatz von einer konstanten Amplitude und einer ortsabhängigen Phase  $\phi(z)$  ausgegangen.

$$\varphi(z) = \mathbf{q}_C z + \phi(z) \quad (2.6)$$

$\mathbf{q}_C$  ist der Wellenvektor der kommensurablen Phase. Dieser Ansatz (genannt Phase Modulation Only, oder kurz PMO-Ansatz) ist die gebräuchlichste Näherung für die Darstellung der inkommensurablen Phase. Dabei gilt:

$$\phi = \varphi_{Inc} - \varphi_C \quad (2.7)$$

$\phi$  ist der Phasenunterschied zwischen der inkommensurablen  $\varphi_{Inc}$  und der kommensurablen  $\varphi_C$  Phase. Aus der linearen Abhängigkeit von  $\phi(z)$  zu  $z$  ergibt sich eine sinusförmige Modulation bei  $T_I$  (Abbildung 2.3.3). Diese geht beim Abkühlen in eine mehr rechteckige Modulation über, daraus ergibt sich nahe der Lock-in Umwandlung die sich bildende Domänenstruktur. In Abbildung 2.3.3 sind die lineare Abhängigkeit von  $\phi(z)$  zu  $z$  in der Hochtemperaturphase (durchgehende Linie) und die rechteckige Modulation nahe der Lock-in Umwandlung vereinfacht dargestellt. Dabei ist die Polarisation der Domänen durch die Pfeile angezeigt. Zusätzlich sind die Domänenbreite  $d$  und die Breite der Domänenwand  $d_w$  angedeutet.

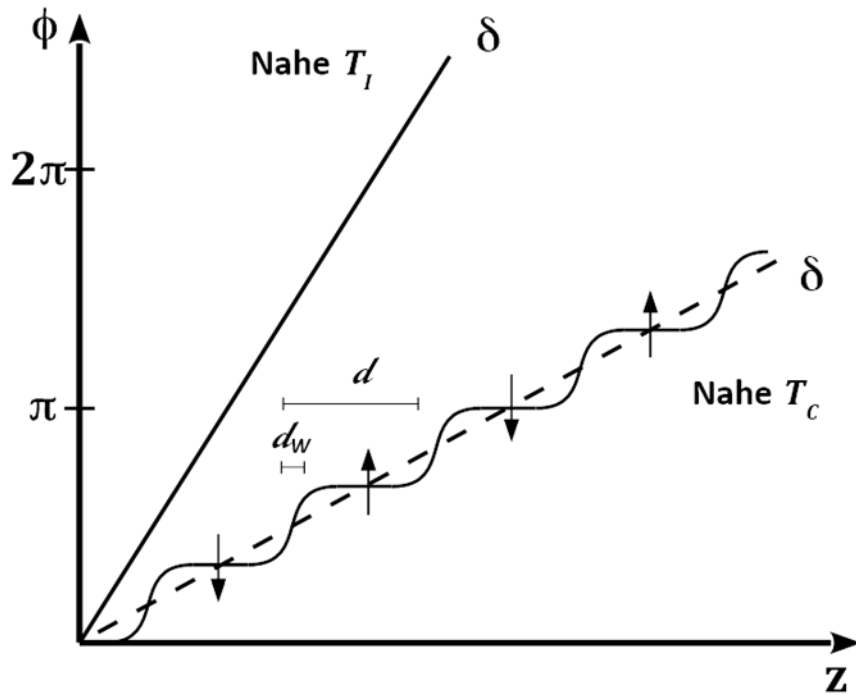


Abbildung 2.3.3 Darstellung der Phase des Ordnungsparameters bei verschiedenen Phasenumwandlungen. Die Pfeile deuten die Polarisation der Domänen an,  $d$  ist die Domänenbreite und  $d_w$  ist die Breite der Domänenwand.

Die Domänen bestehen aus koinkommensurablen Bereichen mit konstantem  $\phi$  und sind durch Domänenwände, so genannte Diskommensurationen (DC), getrennt. Innerhalb der DC ändert sich die Phase sprunghaft. Aufgrund der dreifachen Überstruktur der Kaliumrubidiumzinkchlorid (KRZC)-Kristalle besteht die inkommensurable Phase nahe der Lock-in Umwandlung aus einer periodischen Abfolge von 6 Domänen mit einer Phasenverschiebung des Ordnungsparameters von  $60^\circ$ . In Abbildung 2.3.4 sind die aus der 3-fachen Überstruktur resultierenden Domänenvariationen dargestellt. Jede Elementarzelle der koinkommensurablen Überstruktur besteht aus 3 Elementarzellen der unmodulierten Struktur in  $c$ -Richtung, von der jede entweder up oder down polarisiert ist. Aus der Kombination von up und down Elementarzellen ergibt sich die Gesamtpolarisation der Domänen. Diese wird durch die Pfeile neben den jeweiligen Kombinationsmöglichkeiten verdeutlicht.

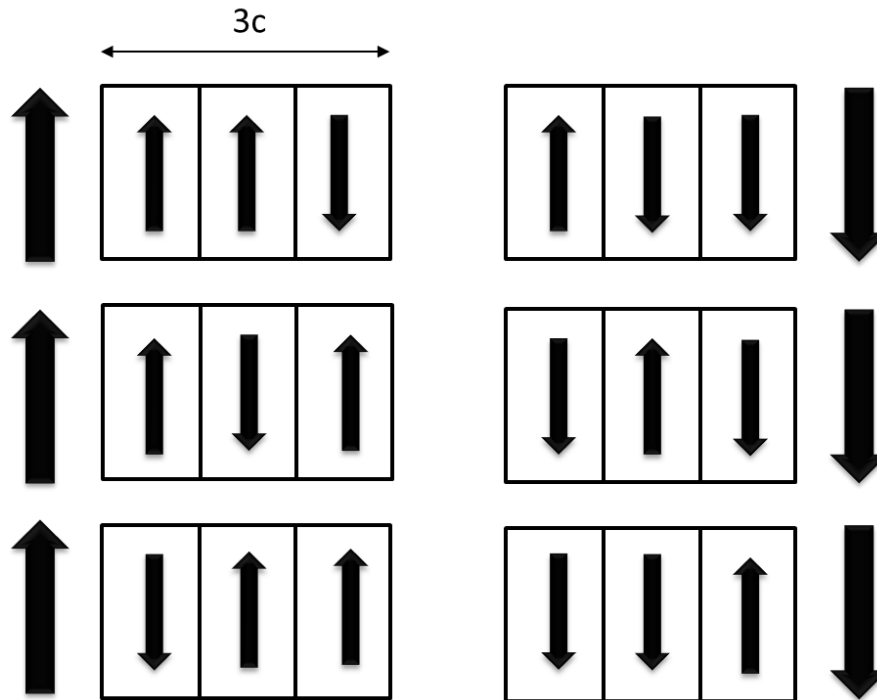


Abbildung 2.3.4 Mit einer dreifachen Überstruktur lassen sich 6 verschiedene Kombinationen der Ausrichtung des Ordnungsparameters, also 6 Domänen darstellen. Die gesamte Ausrichtung der Domänen ist entweder nach oben (links) oder nach unten (rechts), daraus resultiert die Polarisation der Domänen.

Im Zuge der Verzerrung der sinusförmigen Modulation hin zu einer Rechteckmodulation, spielen höhere harmonische Ordnungen zunehmend eine wichtige Rolle. Sie führen zur Existenz zusätzlicher Satelliten (Kapitel 2.5.2) (Parlinski und Dénoyer 1985; Parlinski 1985). Je nach Symmetrie treten nicht alle höheren Ordnungen auf. Bei KRZC-Kristallen resultieren aus der rechteckigen Modulation ungerade harmonische Ordnungen.

Als Ordnungsparameter kann die spontane Polarisation eingesetzt werden. Dann entspricht der konjugierte Ordnungsparameter  $\eta^*$  der Deformation, diese ist innerhalb der Domäne gleich Null. Da sich  $\phi$  innerhalb der DC sprunghaft ändert, ist dies auch bei der Polarisation der Fall. Daraus ergibt sich, dass benachbarte Domänen antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Aus der Lifshitz-Invariante ergibt sich, dass  $\eta^*$  einen endlichen Wert annimmt, wenn  $\nabla\eta \neq 0$ . Folglich sind DC's Ursprung von Deformation, was zur gegenseitigen Abstoßung führt. Nahe der Lock-in Umwandlung kann die Dichte der freien Energie  $F$  auch als Funktion des Diskommensurationsabstandes  $d$  (auch Domänenbreite genannt) beschrieben werden (Prelovsek und Blinc 1984):

$$F_{Inc} = F_C + \frac{1}{l+l_{DC}} \left[ -ab(T - T_L) + 4be^{-\left(\frac{l}{l_{DC}}+1\right)} \right]. \quad (2.8)$$

Dabei ist  $l$  als die Ausdehnung des kommensurablen Bereiches und  $l_{DC}$  als DC-Dicke definiert.  $F_C$  ist die Dichte der freien Energie in der kommensurablen Phase und aus dem ersten Term in den eckigen Klammern lässt sich die Wandenergie der DC's berechnen. Der zweite Term gibt den exponentiellen Abfall der Repulsion der DC's an. Daraus ergeben sich neben den Abstoßungskräften auch noch lang-

reichweitige Anziehungskräfte. Aus der Kopplung von Abstoßungs- und Anziehungskräften ergibt sich ein Phasenübergang erster Ordnung (Bruce und Cowley 1978).

Der Misfitparameter  $\delta$  ergibt sich aus der Steigung des mittleren Phasenunterschieds zwischen Inc und C-Phase. Er kann mittels  $\gamma$ -Diffraktion (Kapitel 2.5 und 4.2) experimentell bestimmt werden. Aus  $\delta$  lässt sich die Diskommensurationsdichte  $\rho_{DC}$  (DC-Dichte) berechnen.

$$\rho_{DC} = \frac{6}{|c|} \delta = 6 \frac{q_{Inc} - q_C}{|c|} \quad (2.9)$$

Aufgrund der periodischen Anordnung der Domänen entspricht die Polarisation an der Oberfläche einer Ladungsdichtewelle. Diese resultiert aus der wohldefinierten parallelen Anordnung der Nanodomänen und verläuft entlang der Modulationsrichtung  $c$ . Im Fall von KRZC hat die Ladungsdichtewelle je nach Auslagerungstemperatur eine Wellenlänge  $\lambda_{cdw}$  im Bereich von 20 – 40 nm.

### 2.3.3 Lock-in Phasenumwandlung

Mit sinkender Temperatur nähert sich der Modulationsvektor dem kommensurablen Wert an, dabei nimmt die Anzahl an Diskommensurationen ab. Die Reihenfolge der Domänen bleibt jedoch erhalten. Der Mechanismus, um diesen Prozess zu beschreiben, wurde von Janovec (Janovec 1983b) und Kawasaki (Kawasaki 1983) postuliert. Er beschreibt einen Nukleationsprozess von topologischen Defekten, genannt Stripples und Anti-Stripples, welche in Abbildung 2.3.5 schematisch dargestellt sind. Beim Übergang von der inkommensurablen in die kommensurable Phase bilden sich ein Anti-Stripples. Der Zustand wird energetisch bevorzugt, da die Grenzflächenenergie minimiert wird. Da möglichst kleine Phasensprünge bevorzugt werden, ist bei einer 3-fachen Überstruktur eine 60°-Domänenwand energetisch begünstigt. Mit einem Anti-Stripple wird ein Set aus 6 Diskommensurationen und damit 5 Domänen entfernt. In der entgegengesetzten Richtung, also beim Übergang in die inkommensurable Phase, wird analog ein Stripple gebildet und damit genau eine zusätzliche Modulationsperiode in den Kristall eingefügt. Dieser Prozess wurde von Parlinski mit molekulardynamischen Modellen berechnet (Parlinski 1987, 1988, 1990; Parlinski und Dénoyer 1990; Parlinski et al. 1991; Parlinski et al. 1995). Die ersten Beobachtungen des Phänomens im direkten Raum wurden mit Transmissions-Elektronenmikroskopie gemacht (Pan et al. 1990; Saint-Grégoire 1990; Sakata et al. 1990).



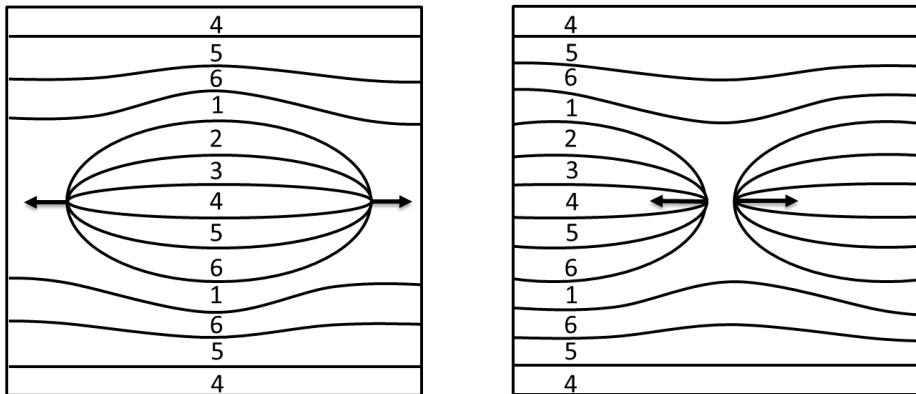


Abbildung 2.3.5 Schematische Darstellung topologischer Defekte, *links* ein Stripple und *rechts* ein Anti-Stripple. Die Zahlen deuten exemplarisch die 6 verschiedenen Domänen an.

Die Diskommensurationen treffen sich an einer Deperiodisationslinie, in diesem Bereich kommt es zu starken Verzerrungen. An den Verzerrungen lagern sich bevorzugt andere Defekte z.B. Fremdatome an, die die Bewegung der DC behindern können, was als pinning bezeichnet wird (Unruh 1983). Topologische Defekte, welche nach dem Phasenübergang verschwinden, können sich beim entgegengesetzten Übergang an der Störstelle wieder ausbilden, wenn genügend viele Defekte vorhanden sind. Dieses Phänomen wird als Memory-Effekt bezeichnet und resultiert aus der durch Defekte verursachten Behinderung der Nukleation (Behrendt und Eckold 2017).

### 2.3.4 Defekteinbau

Durch den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter, in diesem Fall Rubidium in ein  $K_2ZnCl_4$ -Gitter, werden zusätzliche Defekte erzeugt. Damit werden die Nukleationsprozesse stärker behindert, was sich in einer Verschiebung der Phasenumwandlungstemperatur widerspiegelt. In der Literatur wurde gezeigt, dass es im Mischsystem  $K_2ZnCl_4/Rb_2ZnCl_4$  einen linearen Zusammenhang zwischen  $T_I$  und dem Konzentrationsverhältnis gibt (Hamano et al. 1988). Es konnte außerdem über Diffraktion ein Zusammenhang zwischen Dotierungsgrad und Modulationswellenvektor bewiesen werden (Mashiyama et al. 1982). Schon geringe Dotierungen haben einen starken Einfluss auf den Misfitparameter. Außerdem konnte die Koexistenz von zwei Phasen (Koexistenz-Phase) in diesem Temperaturbereich nachgewiesen werden (Behrendt und Eckold 2017).

### ***Verschiebung der Phasenumwandlungstemperatur***

In einer früheren Arbeit (Behrendt 2016) konnte gezeigt werden, dass sich auch  $T_C$ , beim Abkühlen, in einem weitaus größeren Konzentrationsbereich linear verschiebt, als es in der Literatur (Hamano et al. 1981) bis dahin beschrieben wurde. Zudem wurde eine Differenz in der Phasenumwandlungstemperatur zwischen Aufheiz- und Abkühlvorgang gezeigt.

### ***Phasenstabilisierung (einfrieren)***

Die Dotierung der KZC-Kristalle hat nicht nur das Absenken von  $T_C$  zum Vorteil, sodass bei moderateren Temperaturen gearbeitet werden kann, sondern auch die Stabilisierung der inkommensurablen Phase durch Abschrecken. Damit können die Probeneigenschaften im Soliton-Regime auch bei Raumtemperatur (RT) untersucht werden. Die Metastabilität der Phase wurde eingehend untersucht (Behrendt 2016). Es stellte sich eine Phasenstabilität über mehrere Monate heraus.

### ***Einfluss von Fremdatomen auf topologische Defekte***

Da sich Defekte bevorzugt an Deperiodisationslinien oder Diskommensurationen anlagern, sind topologische Defekte umso stärker gepinnt, je mehr Fremdatome vorhanden sind. Die Entfernung von Diskommensurationen, beim Übergang von der inkommensurablen in die kommensurable Phase, wird durch Pinning-Zentren effektiv behindert, was den Phasenübergang erheblich verlangsamt (Behrendt und Eckold 2017). Aus diesem pinning resultiert die Metastabilität der inkommensurablen Phase bei RT. Die Anzahl an Fremdatomen hat einen starken Einfluss auf die, kurz unter  $T_C$  vorliegenden, Koexistenz-Phasen. Bei geringem Dotierungsgrad ist eine Trennung der zwei Phasen leicht möglich. Mit steigender Fremdatomzahl wird es zunehmend schwieriger die beiden Phasen voneinander zu trennen. Bei hoher Fremdatomkonzentration gibt es keine Koexistenz-Phasen mehr, sondern es bildet sich eine ungeordnete (diffuse) Phase aus. In dieser Phase sind keine scharf voneinander trennbaren Reflexe der kommensurablen und der inkommensurablen Phase mehr zu erkennen. Es entsteht eine breite Verteilung über den gesamten Bereich der kommensurablen und inkommensurablen Satellitenpositionen.

## 2.4 Symmetrie und Eigenschaften des modulierten Systems

Als Modellsystem wird in dieser Arbeit mit Rubidium dotiertes Kaliumzinkchlorid verwendet. Kaliumrubidiumzinkchlorid (KRZC) ist, genau wie Kaliumzinkchlorid  $K_2ZnCl_4$  (KZC) und Rubidiumzinkchlorid  $Rb_2ZnCl_4$  (RZC), ein Vertreter der Gruppe der  $A_2BX_4$ -Kristalle. Diese Gruppe zeichnet sich durch strukturell modulierte Phasen aus. Bei  $A_2BX_4$  Kristallen steht  $A^+$  für ein Alkalimetallion und  $BX_4^{2-}$  für ein tetraedrisches Anion, wobei sich  $B^{2+}$  im Zentrum des Tetraeders befindet. Die Metallkationen befinden sich in zwei nicht äquivalenten Hohlräumen, woraus Freiheitsgrade für die Tetraeder resultieren. Dies führt in der Paraphase zu Oszillations- und Rotationsschwingungen mit hohen Amplituden (Tylczyński 1989).

Die Struktur in der Hochtemperaturphase ist am Beispiel von  $Rb_2ZnCl_4$  in Abbildung 2.4.1 in einer (100)-Projektion dargestellt. Eine zusätzliche Modulation in der inkommensurablen Phase ist so klein, dass man diese in einem Bild nicht sehen kann, daher ist in Abbildung 2.4.1 die Paraphase dargestellt. Die Spaltebene ist die (010)-Fläche.

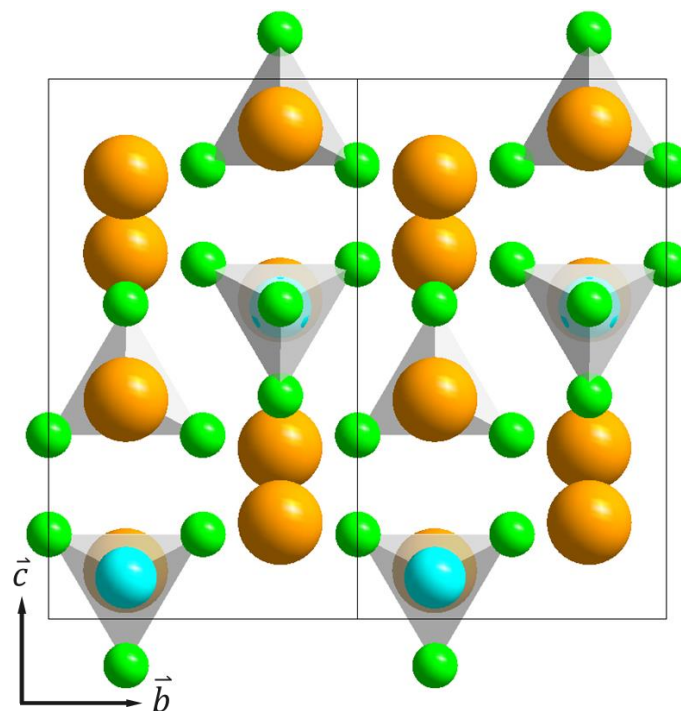


Abbildung 2.4.1 (100)-Projektion von zwei Elementarzellen  $Rb_2ZnCl_4$  (Rb=orange; Zn=blau; Cl=grün) in der Paraphase.

### 2.4.1 Symmetrie

KRZC-Kristalle sind bei höheren Temperaturen orthorhombisch, d.h. sie haben drei verschiedene Gitterachsen, die senkrecht aufeinander stehen und werden erst bei tiefen Temperaturen monoklin. Sie haben drei charakteristische Phasenübergänge. In der Hochtemperaturphase sind sie paraelektrisch mit der Raumgruppe (RG)  $Pm\bar{c}n$ . Beim Phasenübergang  $T_I$  gehen sie in die inkommensurable Phase über, diese entspricht der Superraumgruppe  $Pm\bar{c}n(00\gamma)ss$ . Beim Übergang in die ferroelektrisch kommensurable Phase  $T_C$  (Curie-Temperatur) ändert sich die Raumgruppe in  $P2_1cn$ . In der Tieftemperaturphase unterhalb von  $T_O$  sind sie monoklin mit RG  $C1c1$  (Tylczyński 1989). Die Phasenübergänge und Gitterparameter der Ausgangssubstanzen für das in dieser Arbeit untersuchte Mischsystem sind in Tabelle 2.4.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.4.1 Symmetrie und Gitterparameter der Ausgangssubstanzen für das untersuchte Mischsystem.

	KZC	RZC
$Pm\bar{c}n$	oberhalb 553 K	oberhalb 303 K
$Pm\bar{c}n(00\gamma)ss$	553 K - 403 K	303 K - 193 K
$P2_1cn$	403 K - 145 K	192 K - 74 K
$C1c1$	unterhalb 145 K	unterhalb 74 K
Gitterparameter bei RT	a = 0.726 nm b = 1.240 nm c = 0.892 nm (Mikhail und Peters 1979)	a = 0.728 nm b = 1.272 nm c = 0.922 nm (Mashiyama et al. 1992)

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden über Lösungszucht erhalten und befanden sich zu diesem Zeitpunkt in der kommensurablen Phase. Zur Überführung in die inkommensurable Phase, muss der Kristall erwärmt werden (Kapitel 3.1). Da die beiden Ausgangssubstanzen isomorph sind, hat auch das Mischsystem die gleichen Raumgruppen in den entsprechenden Phasen.

### 2.4.2 Wichtige Eigenschaften

#### *Polarisation*

Bei KRZC ist die Polarisationsrichtung in der inkommensurablen Phase [100]. Die Polarisation resultiert aus einer Kombination aus Auslenkung der K- bzw. Rb-Kation und der Verkipfung der Oktaeder. Die Modulationsrichtung [001] ist senkrecht zur Polarisationsrichtung mit einer Modulationswellenlänge in der kommensurablen Phase von  $3c$ . Die spontane Polarisation von KZC liegt bei RT bei  $0.15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (Gesi 1978).

### **Piezokoeffizient**

Der longitudinale Piezokoeffizient  $d_{11}$  von KZC beträgt 1.2 pm/V und ist über einen weiten Temperaturbereich konstant. Die Piezoelektrizität von KZC wurde von Tylczynski (Tylczynski 1989) im Temperaturbereich von 12 K bis 420 K detailliert untersucht. Dabei konnte auch bei der Phasenumwandlung  $T_c$  bei 403 K keine Veränderung des Piezokoeffizienten beobachtet werden.

## **2.5 Diffraktion**

### **2.5.1 Grundlagen**

Das Huygens'sche Prinzip besagt, dass wenn eine Welle auf eine punktförmige Störung trifft, eine neue Kugelwelle entsteht. Sind mehrere punktförmige Störungen (Streuzentren) regelmäßig in einer Ebene angeordnet, entsteht beim Auftreffen einer ebenen Welle aus der Überlagerung der Partialwellen ein Interferenzmuster. Da Kristalle aus regelmäßig angeordneten Elementarzellen bestehen, entsteht bei der Diffraktion ein diskretes Beugungsbild. Bei welchem charakteristischen Raumwinkel Streuintensität zu beobachten ist, lässt sich über die Bragg-Gleichung für konstruktive Interferenz beschreiben.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.10)$$

Dabei wird der Zusammenhang zwischen Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Strahlung (Welle), dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Streuwinkel  $\theta$  hergestellt. In der Kristallographie wird die Röntgenbeugung zur Bestimmung von Kristallstrukturen verwendet, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung mit den Gitterabständen in Kristallen vergleichbar ist. Dies lässt sich über eine Ewald-Konstruktion beschreiben. Bei der elastischen Streuung, wie es bei der  $\gamma$ -Diffraktion der Fall ist, sind die Beträge der Streuvektoren für den einfallenden  $\vec{k}_i$  und den gestreuten Strahl  $\vec{k}_f$  identisch. Aus  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  und dem Streuvektor  $\vec{Q}$  ergibt sich das Streudreieck. Der von  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  eingeschlossenen Winkel entspricht zweimal dem Streuwinkel  $\theta$ . In Abbildung 2.5.1 ist ein Schnitt durch die Ewald-Kugel in der  $(h0l)$ -Ebene schematisch dargestellt. Wenn die Probe um den Ursprung des reziproken Gitter  $P$  gedreht wird, findet nur dann Streuung statt, wenn ein Gitterpunkt die Ewald-Kugel berührt.

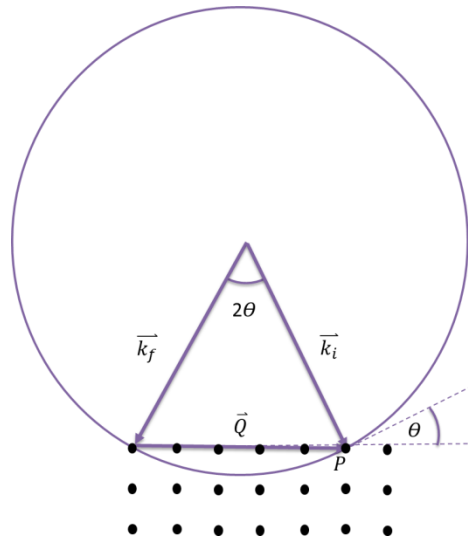


Abbildung 2.5.1 Schematische Darstellung der Ewald-Kugel.

## 2.5.2 Diffraction an der modulierten Phase von KRZC

Die Atompositionen in der modulierten Phase ergeben eine sinusförmige Modulation. Nahe der Lock-in Umwandlung können die Atompositionen als Überlagerung von zwei periodischen Funktionen, der Sinusmodulation und der rechteckigen Modulation, dargestellt werden. Bei dieser Modulation handelt es sich allerdings nur um eine kleine Verzerrung der ursprünglichen Struktur. Es besteht eine Gruppen/Untergruppen-Beziehung zwischen der Symmetrie der Hochtemperatur- und der kommensurablen Phase. Durch die Verringerung der Symmetrie beim Übergang in die kommensurable Phase entstehen zusätzliche Bragg-Reflexe. Aus der dreifachen Überstruktur ergeben sich im Diffraktionsbild kommensurable Satelliten z.B. bei  $\ell = 2/3$  und  $\ell = 4/3$ .

In der inkommensurablen Phase führt die periodische Fernordnung zu dem diskreten Diffraktionsbild. Die zugehörigen Satelliten können, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, nicht über ganzzahlige Miller'sche Indizes beschrieben werden. Um die Symmetrie dieser Phasen zu beschreiben, muss die Struktur als Projektion in einem hochsymmetrischen Superraum angesehen werden um die Strukturfaktoren  $F(\underline{Q})$  zu berechnen (Wolff 1974; Janner und Janssen 1980; Yamamoto 1982).

$$F(\underline{Q}) = \sum_k \sum_l b_k e^{iQ(\underline{r}_k + \underline{r}_l + \underline{u}_{kl})} \quad (2.11)$$

In der Gleichung ist  $b_k$  die Streulänge des Atoms,  $\underline{r}_k$  der Ortsvektor des Atoms  $k$ ,  $\underline{r}_l$  der Ortsvektor der Elementarzelle  $l$  und  $\underline{u}_{kl}$  die Auslenkung des Atoms. Aus der Form der Modulationsfunktion, sinusförmige oder rechteckige Verzerrung, werden die systematische Auslöschung und die Intensität höherer Ordnungssatelliten bestimmt. Alternativ kann die Struktur auch als Charge-Density-Waves beschrieben werden. Dabei wird der Strukturfaktor in Bessel-Funktionen zerlegt (A. W. Overhauser 1971).

Für sinusförmige Modulationen nahe  $T_l$  lässt sich die Funktion über folgende Gleichungen annähern.

$$\underline{u}_{kl} = \underline{\hat{e}}_k \sin(\underline{q}_{Inc} \underline{r}_l) \quad (2.12)$$

$$\Rightarrow F(\underline{Q}) = \sum_k b_k e^{i \underline{Q} \underline{r}_k} \sum_l e^{i \underline{Q} \underline{r}_l^0} e^{i \underline{Q} \underline{\hat{e}}_k \sin(\underline{q}_{Inc} \underline{r}_l)} \quad (2.13)$$

Zur Erzeugung von Bessel Funktionen werden die Gleichungen umgeformt zu:

$$e^{i z \sin \theta} = \sum_n J_n(z) e^{i n \theta} \quad (2.14)$$

$$\Rightarrow F(\underline{Q}) = \sum_k b_k e^{i \underline{Q} \underline{r}_k} \sum_l \sum_n J_n(\underline{Q} \underline{\hat{e}}_k) e^{i \underline{r}_l (\underline{Q} + n \underline{q}_{Inc})} \quad (2.15)$$

Als Streubedingung für Satelliten erster Ordnung ergibt sich dann:

$$\underline{Q} = \underline{G} \pm \underline{q}_{Inc} \quad (2.16)$$

Daraus resultiert eine große Anzahl an Satelliten-Reflexen. Die Reflexe mit der höchsten Signalintensität liegen bei  $\ell_{inc1} = 2/3 + \delta$  und  $\ell_{inc1} = 4/3 - \delta$ . Im Umkehrschluss bedeutet das, der Misfitparameter ist die Abweichung des Satelliten erster Ordnung  $\ell_{inc1}$  von der kommensurablen Position:

$$\delta = \frac{4}{3} - \ell_{inc1} \quad (2.17)$$

Aus dem Misfitparameter lässt sie die Domänenbreite  $d$  berechnen:

$$d = \frac{c}{6\delta} \quad (2.18)$$

Parlinski bezeichnete den Satelliten erster Ordnung erstmals als Diffraktions-Harmonische (Parlinski 1988).

Die rechteckige Verzerrung der Modulation wird auch Squaring genannt. Die Satelliten der höheren harmonischen Ordnungen (Kapitel 2.4.2) werden Verzerrungs-Harmonische  $m$  genannt (Parlinski 1985; Parlinski und Dénoyer 1985). Sie setzen sich aus einer unendlichen Reihe Diffraktions-Harmonischer  $n_m$  zusammen. Aufgrund der Symmetrie sind dabei manche höhere harmonische Ord-

nungen gewöhnlich systematisch ausgelöscht. Durch das Squaring werden die ungeraden Ordnungen beeinflusst, wodurch die Satelliten dritter Ordnung zustande kommen.

$$\underline{Q} = \underline{G} \pm m n_m \underline{q}_{Inc} \quad (2.19)$$

Daraus folgt auch eine Satelliten-Position bei  $\ell_{inc3} = 3\delta$ . Mit zunehmender Anharmonizität steigt die Intensität des Reflexes an. Daher sind diese Reflexe erst nahe der Lock-in-Umwandlung messbar. Die experimentelle Bestimmung dieser Reflexe gestaltet sich jedoch schwierig, da der Satellitenreflex um Größenordnungen schwächer ist als der benachbarte Hauptstrukturreflex 200. Damit der Satellit nicht von 200-Reflex überlagert wird, muss der Kristall eine geringe Mosaizität aufweisen, außerdem ist eine gute Kollimation nötig (Kapitel 3.2.2).



## 3 Kristallzucht und Messmethoden

### 3.1 Kristallzucht und Probenpräparation

#### 3.1.1 Kristallzucht

Um einen wohldefinierten Einkristall mit dem gewünschten Dotierungsgrad zu erhalten, wurde aus einer gesättigten, wässrigen Lösung aus Kaliumzinkchlorid ( $K_2ZnCl_4$ ) und Rubidiumzinkchlorid ( $Rb_2ZnCl_4$ ) ein Kristall gezogen. Bei den Ausgangssubstanzen handelt es sich um speziell aufgereinigtes KCl,  $ZnCl_2$  und RbCl. Der Aufreinigungsprozess ist detailliert in (Behrendt 2009) dargestellt. Für die Zucht wurde ein Keimkristall mit einem Platindraht an einem Dreibein befestigt und in die Zuchtlösung gestellt. Die Zuchttemperatur betrug 307 K, da sich nach einigen Versuchen herausstellte, dass die Abdampftrate hierbei gering genug war, um den Kristall langsam und ohne Fehlbildungen (z.B. Verwachsungen oder Verzwilligung) wachsen zu lassen. Aus diesem Grund wurde auch auf Rühren verzichtet. Nach einer Zuchtzeit von ca. 50 Tagen entstehen so Kristalle in Größenordnungen von ca.  $30 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$  wie in Abbildung 3.1.1 beispielhaft dargestellt. Es wurde eine Zuchtlösung mit einem K/Rb-Verhältnis von 98% Kalium zu 2% Rubidium verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten von  $K_2ZnCl_4$  und  $Rb_2ZnCl_4$  reichert sich mehr Rb im Kristall an, sodass der Kristall eine höhere Rubidium-Konzentration aufweist als die Zuchtlösung. Frühere Untersuchungen ergaben, dass die Rb-Konzentration im Kristall ca. 4-mal so hoch ist wie in der Zuchtlösung (Behrendt 2009). Während des Wachstums entsteht innerhalb des Kristalls ein Konzentrationsgradient, da die Zuchtlösung nahe der Wachstumsflächen des Kristalls an  $Rb_2ZnCl_4$  verarmt. Daraus ergibt sich –aus einem 600 ml Ansatz ein Kristall mit einer Länge von 28 mm– ein Konzentrationsunterschied zwischen der Mitte und dem Rand des Kristalls von  $\sim 1.5\%$ . Die genaue Gehaltsbestimmung wurde mit einer Flüssigszintillationsspektroskopie (Kapitel 3.2.3) durchgeführt.

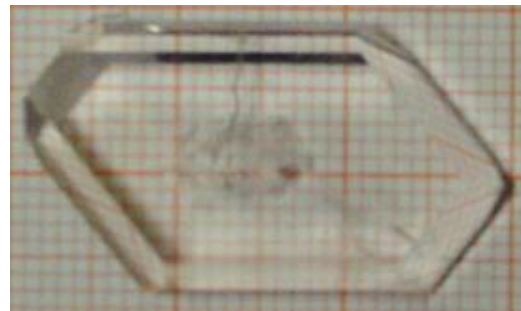


Abbildung 3.1.1 Beispiel eines Rb dotierten  $K_2ZnCl_4$  Kristalls (KR 98-2-7<sup>1</sup>)

Vorteil dieses Konzentrationsgradienten ist, dass aus einem einzigen Kristall AFM-Proben in verschiedenen Konzentrationen gewonnen werden können. Da die AFM-Proben sehr klein sind, hat jedes Präparat nur einen unerheblich großen Konzentrationsgradienten. Das benötigte Probenvolumen für die  $\gamma$ -Messungen ist sehr viel größer (Kapitel 3.2.2), weshalb es sich bei diesen Ergebnissen stets um eine Mittelung über einen Konzentrationsbereich handelt.

Nach der Entnahme aus dem Zuchtgefäß ist der Kristall umgehend in ein luftdicht verschlossenes Gefäß zu überführen, hierfür eignen sich Membrandosen am besten.

<sup>1</sup> KR 98-2-7 ist die interne Bezeichnung des abgebildeten Kristalls. Dabei steht K für Kalium, R für Rubidium 98 für den prozentualen Anteil an Kalium in der Zuchtlösung, 2 für den prozentualen Anteil an Rubidium in der Zuchtlösung und die 7 gibt die fortlaufende Nummer des aus der Zuchtlösung entnommenen Kristalls an.

### 3.1.2 Probenpräparation

#### 3.1.2.1 Auslagerung

Nach der Zucht befindet sich der Kristall in der koinkommensurablen Phase. Zur Erzeugung der Nanodomänen muss der Kristall nahe der Lock-in Umwandlung ausgelagert werden. Dafür wird er erst einmal in die inkommensurable Phase überführt. Um zu gewährleisten, dass der Kristall vollständig inkommensurabel ist, wird er mindestens 8 h bei 453 – 463 K temperiert. Anschließend wird der Kristall bei der gewünschten Auslagerungstemperatur zwischen 365 K und 410 K getempert. In Abbildung 3.1.2 ist beispielhaft die Abhängigkeit der Domänenbreite von der Temperatur eines Kristalls mit 4.5 % Rb dargestellt, anhand dieser Kurve wird die benötigte Auslagerungstemperatur gewählt. Die Domänenbreiten wurden aus den in Kapitel 4.2.1 gezeigten  $\gamma$ -Diffraktionsmessungen nach *Gleichung 2.18* berechnet und aufgetragen. Der Kristall muss mindestens eine Woche bei konstanter Temperatur getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt werden. So wird eine Domänenstruktur erreicht, welche über mehrere Monate stabil ist. Die Auslagerungszeit ist von entscheidender Bedeutung für die Umwandlungsgeschwindigkeit bei RT (Behrendt 2016).

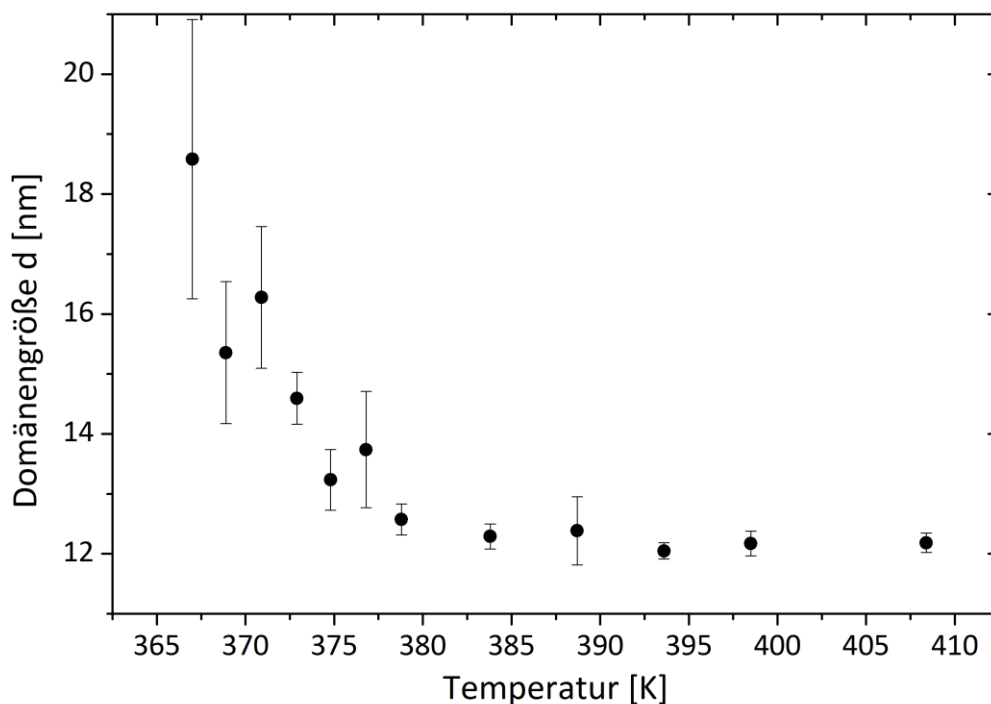


Abbildung 3.1.2 Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Domänengröße (Domänenbreite) von der Auslagerungstemperatur eines Kristalls mit 4.5% Rb-Dotierung.

Der gesamte Heizprozess findet im Vakuum statt, abgeschreckt oder belüftet wird mit Schutzgas. Für die Auslagerung wird ein Quarzglas-Vakuum-Rohröfen verwendet. Die Temperatur wird mit einem Typ K-Thermoelement direkt neben der Probe gemessen und protokolliert.

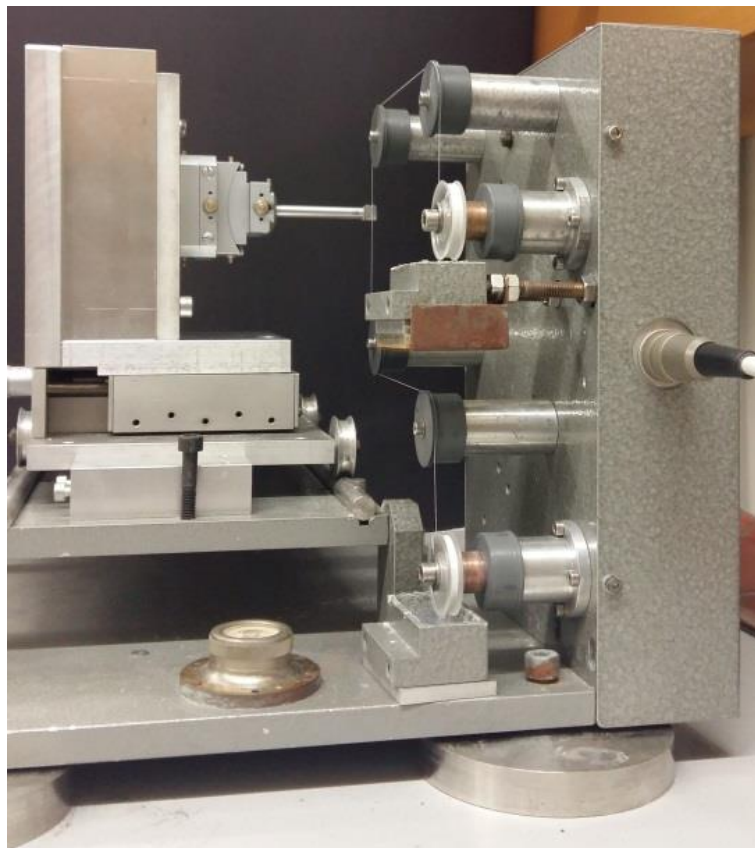
Beim Tempern ändert sich die Farbe des Kristalls von Transparent zu milchigem Weiß.

Der Kristall wird vor der Auslagerung mit einer Wasserfadensäge (Abbildung 3.1.3) halbiert und nur eine Hälfte des Kristalls ausgelagert. Die zweite Hälfte bleibt als Rückstellprobe.

### 3.1.2.2 Sägen, spalten und kleben

Der Kristall sollte so wenig wie möglich der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden, da er aufgrund seiner starken Hygroskopie bereits durch den Wassergehalt in der Luft angeätzt werden kann.

Die hohe Wasserlöslichkeit hat aber auch den Vorteil, dass der Kristall mittels einer eigens für Kristalle dieser Art entwickelten Wasserfadensäge (Abbildung 3.1.3) geschnitten werden kann. Bei der Wasserfadensäge handelt es sich um einen in doppelt destilliertem (bidest) Wasser getränkten Nylonfaden, mit dem der Kristall angelöst und zerschnitten wird.



**Abbildung 3.1.3** Wasserfadensäge mit Goniometer (Kapitel 3.2.2) und Proben. Hierbei wird der Kristall mit einem in doppelt destilliertem (bidest) Wasser getränkten Nylonfaden angelöst und so zerschnitten.

Für die AFM-Messungen werden Probenoberflächen von ca.  $2 \times 1 \text{ mm}^2$  benötigt. Daher können aus einem Kristall wie er in Abbildung 3.1.1 dargestellt ist, sehr viele Proben präpariert werden. Um eine Probe, wie sie in Abbildung 3.1.6 gezeigt ist, zu generieren, muss aus dem orientierten Kristall (Kapitel 3.2.2), zuerst eine Scheibe heraus geschnitten werden (Abbildung 3.1.4). Diese wird dann noch einmal in 4 kleinere Abschnitte (A5, A6, A7, A8; Abbildung 3.1.5) zerschnitten und diese dann nochmal mit einer Klinge in zwei Hälften zerteilt, wobei eine der beiden Hälften für die AFM-Messungen präpariert wird, während die andere zur Gehaltsbestimmung (Kapitel 3.2.3) verwendet wird.

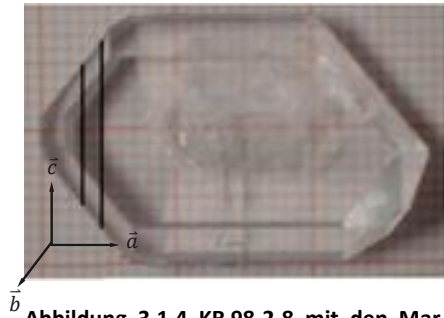


Abbildung 3.1.4 KR 98-2-8 mit den Markierungen der Schnittrillen.

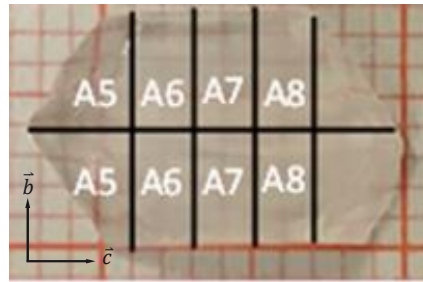


Abbildung 3.1.5 Orientiert ausgeschnittene Platte aus KR 98-2-8 mit den Markierungen für die weitere Unterteilung der Proben und Benennung der Probenteile.

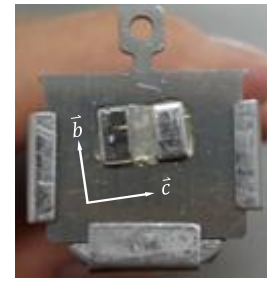


Abbildung 3.1.6 Probe aufgeklebt zwischen 2 Metallblöcken auf dem Probenhalter für das VT AFM von Omicron.

Die für die AFM-Messung bestimmte Probe wird entweder mit Aremco Bond 526 oder mit Loctite 401 zwischen zwei Metallblöcke auf den Probenhalter für das VT AFM von Omicron geklebt, wie Abbildung 3.1.6 abgebildet. Welcher Kleber Verwendung findet, ist abhängig von der weiteren Probenpräparation. Wurde das Kristallstück bereits ausgelagert und soll möglichst schnell gemessen werden, wird Loctite 401 verwendet, da dieser innerhalb von Sekunden fest wird und schon nach einigen Minuten nicht mehr ausgasst. Dies ist wichtig, da Ausgasungen das Ultrahochvakuum im AFM beeinträchtigen würden. Der Nachteil ist, dass der Kleber nicht temperaturstabil ist und sich bereits bei 373 K zersetzt, sodass keine weitere Auslagerung möglich ist. Soll das Kristallstück einer weiteren Temperaturbehandlung unterzogen werden, wird Aremco Bond 526 verwendet. Dieser ist bis 573 K temperaturstabil. Der Nachteil ist, dass dieser Kleber entweder bei 433 K wärmeausgehärtet werden muss, was die Zerstörung der Domänenstruktur zur Folge hat, oder bei Raumtemperatur mehrere Tage zum Trocknen benötigt. Dabei kann sich die Probe leicht verschieben. Dies soll durch die Probe in Abbildung 3.1.6 verdeutlicht werden, welchen ursprünglich parallel zur den Probenträgerseiten aufgeklebt wurde.

Die beiden Metallblöcke werden zur Stabilisierung der Probe während der Oberflächenbehandlung benötigt. Vor dem Einschleusen der Probe in die Vorkammer des UHV AFMs (Kapitel 3.2.1) muss parallel zur Oberfläche gespalten werden, damit einerseits möglichst wenig Anhaftungen aus der Umgebungsluft entstehen und andererseits die Oberfläche möglichst glatt ist. In diesem Fall gestaltete sich die Oberflächenpräparation als besonders schwierig, da es sich bei der zu analysierenden (100)-Fläche nicht um eine Spaltfläche handelt. Eine glatte Oberfläche ist allerdings eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine AFM-Messung, da sonst ein Scannen nicht möglich ist oder im schlimmsten Fall sogar die AFM-Spitze an einer Stufe abbrechen kann. Das vorsichtige Abschaben der obersten Kristallschicht mit einer Rasierklinge stellte sich als beste Möglichkeit zur Präparation heraus. Dabei sind auch die Metallblöcke als Auflagefläche für die Klinge besonders wichtig.

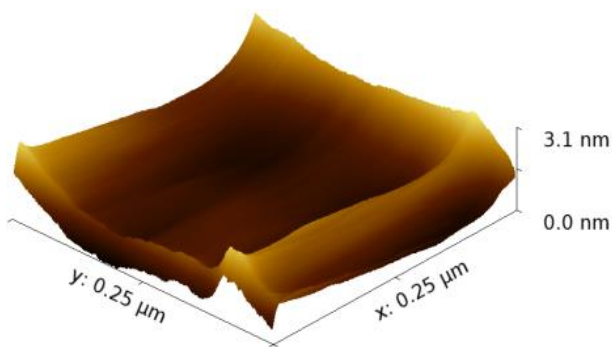
Nach dem Schaben wird die Oberfläche gesäubert, indem sie kurz mit  $\text{CO}_2$  abgesprüht wird. Anschließend wird die Probe direkt in die Vakuumschleuse gegeben und dort mindestens 24 h gelagert, bis die Schleuse ein Vakuum von  $10^{-7}$  mbar erreicht hat, bevor sie für die Messung in die Messkammer, mit einem Vakuum von  $10^{-10}$  mbar, eingeschleust werden kann.

Selbst während der Lagerung der Probe im Ultrahochvakuum verschlechtert sich die Oberfläche zusehends, sodass die Probe nach einigen Wochen erneut abgeschabt werden muss. Diese Verschlechterung ist beispielhaft in Abbildung 3.1.8 dargestellt und ist im Zusammenhang mit der Metastabilität

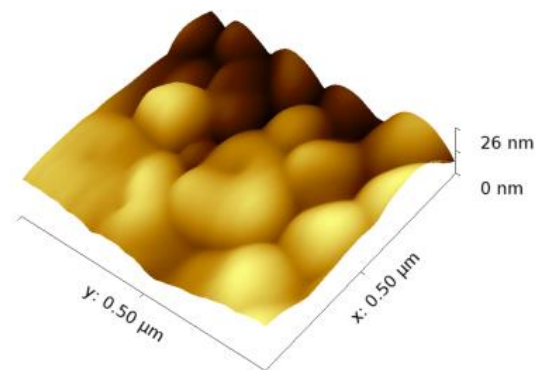
der abgeschreckten Domänen zu sehen, welche sich an der Oberfläche sehr viel schneller umwandeln als im Bulk. Trotz der langsameren Umwandlung im Bulk muss die Probe nach einigen Monaten erneut ausgelagert werden.

### **Vergleich zwischen guten und schlechten Oberflächen**

Eine gute Oberfläche, beispielhaft in Abbildung 3.1.7 dargestellt, muss eine geringe Rauigkeit, sowie keine größeren Abbruchkanten aufweisen. In diesem  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Topographie-Scan ist ein maximaler Höhenunterschied von 3.1 nm zu sehen, dieser befindet sich am rechten Bildrand und stammt von dem Abrieb der Oberfläche, wie er bei Scans im Kontakt-Modus (Kapitel 3.2.1) entsteht. Während der Lagerung im UHV erhöht sich die Rauigkeit der Probe. Neben der Umwandlung der abgeschreckten Domänen aufgrund ihrer Metastabilität, führen auch im Ultrahochvakuum vorhandenen Restverunreinigungen (Restgase), welche sich auf der Oberfläche ablagern zu einer beschleunigten Alterung der Probe. In Abbildung 3.1.8 eine gealterte Oberfläche mit einem maximalen Höhenunterschied von 26 nm gezeigt. Eine solche Fläche ist äußerst schwer zu scannen, da die Höhenunterschiede zu häufigen Scanabbrüchen führen. Abbruchkanten, wie sie beim unvorsichtigen Spalten der Probe entstehen, führen immer zu Scanabbrüchen.



**Abbildung 3.1.7** 3D-Darstellung der Topographie eines  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans. Frisch ausgelagerte Probe 2 Wochen nach der Auslagerung.



**Abbildung 3.1.8** 3D-Darstellung der Topographie eines  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Scans. Gealterte Oberfläche 8 Monate nach der Auslagerung.

### 3.1.2.3 Auslagerung im AFM-Ofen

Um die Proben nach der Messung erneut auslagern zu können, ohne diese aus dem AFM zu nehmen, wurde ein spezieller Ofen (Abbildung 3.1.9) entwickelt, welcher in der Vorkammer des AFM angebracht ist. Er ist darauf ausgelegt, dass eine Probe auf einem Standardprobenträger wie er in Abbildung 3.1.6 dargestellt ist, getempert werden kann. Der Ofen wird über einen Widerstandsdraht beheizt und die Temperatur durch eine Öffnung in der Rückwand des Ofens mit einem Thermoelement gemessen. Über eine Spannungsregelung wird die Ofentemperatur eingestellt.

Aus der Geradensteigung aus Abbildung 3.1.10 ist nun die einzustellende Spannung für die gewünschte Auslagerungstemperatur zu berechnen.

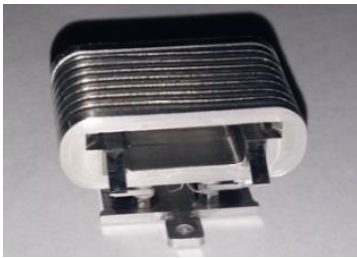


Abbildung 3.1.9 AFM-Ofen – Widerstands-ofen mit einem Einschub für einen Probenträger. Die Probe zeigt dabei nach unten. Das Thermoelement wird durch eine Öffnung in der Rückwand des Ofens eingeführt.

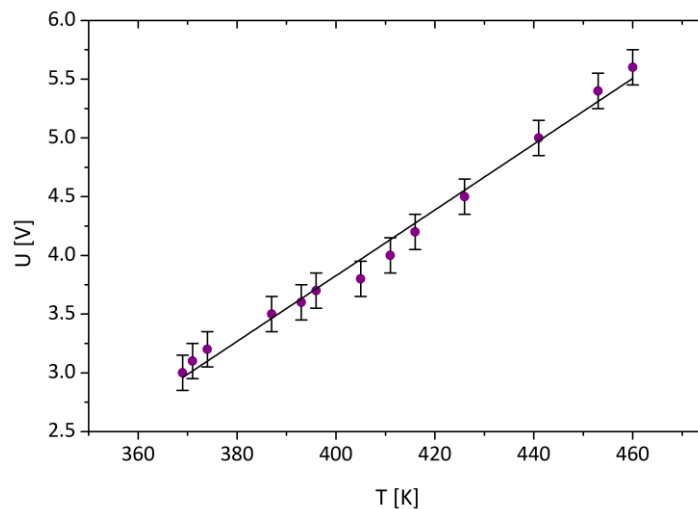


Abbildung 3.1.10 Graphische Auftragung der gemessenen Ofentemperatur gegen die eingestellte Spannung. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Ungenauigkeit des Netzteiles.

Da sich die Oberfläche beim Tempern so sehr verschlechtert, dass keine Messung mehr möglich ist, muss die Probe dennoch kurz aus dem Vakuum genommen werden, um die Oberfläche erneut abzuschaben. Mit diesem Ofen ist es uns erstmals gelungen, verschiedene Auslagerungstemperaturen an derselben Probe zu messen.

#### **3.1.2.4 Vergleich verschiedener Präparationsmethoden**

Mit der Inbetriebnahme des AFM-Ofens ist eine Änderung des Probenpräparationsprozesses verknüpft, deren mögliche Auswirkungen auf die Probeneigenschaften überprüft werden müssen. Um zu gewährleisten, dass die Messergebnisse auf die Probeneigenschaften zurückzuführen und kein Artefakt der Probenpräparation sind, wurde die Präparationsreihenfolge variiert. Für die ersten Messungen wurde eine Hälfte des Kristalls am Stück ausgelagert, anschließend orientiert, gesägt dann auf den AFM-Probenträger zwischen zwei Metallblöcke geklebt und schließlich geschabt. Bei Verwendung des AFM-Ofens wird die bereits aufgeklebte Probe ausgelagert, d.h. die Probe wird zuerst gesägt, dann aufgeklebt und erst zum Schluss getempert. Dies könnte unter Umständen aufgrund veränderter mechanischer Spannungsverhältnisse in der Probe, Auswirkungen auf das Probenverhalten haben. Daher wurden vier verschiedene Präparationsreihenfolgen miteinander verglichen:

1. Auslagern des Kristalls am Stück im Vakuum-Rohröfen, orientieren, sägen und auf den AFM-Probenträger zwischen zwei Metallblöcke kleben.
2. Orientierung des Kristalls, sägen, auf den AFM-Probenträger zwischen zwei Metallblöcke kleben und im AFM-Ofen auslagern.
3. Orientierung des Kristalls, sägen, auf den AFM-Probenträger zwischen zwei Metallblöcke kleben und im Vakuum-Rohröfen auslagern.
4. Orientierung des Kristalls, sägen, im Vakuum-Rohröfen auslagern und auf den AFM-Probenträger zwischen zwei Metallblöcke kleben.



## 3.2 Messmethoden

### 3.2.1 Oberflächenmessungen mit AFM und PFM

#### 3.2.1.1 AFM

Die Rasterkraftmikroskopie (SFM-**Scanning Force Microscopy**) ist eine gängige Methode zur Darstellung von Oberflächen und zur Untersuchung von Oberflächeneigenschaften wie z.B. magnetische und elektrische Kräfte (Stern et al. 1988; Rugar et al. 1990). Mit dieser Methode sind Oberflächendarstellungen im Nanometerbereich, bis hin zur atomaren Auflösung möglich (Giessibl 2003). Weiterhin ist hiermit die Manipulation von Oberflächen in Form von Lithographien gängige Praxis (P. Avouris, R. Martel, T. Hertel, and R. Sandstrom 1998). SFM wurde früher **Atomic Force Microscopy** genannt, der Einfachheit halber (da z.B. Gerätebezeichnungen noch immer diese Nomenklatur verwenden) wird in dieser Arbeit im Folgenden die Abkürzung AFM verwendet.

Das Messprinzip dieser Methode basiert auf den Wechselwirkungskräften zwischen der Probe und einer Messspitze. Die Spitze befindet sich am Ende eines Federbalkens (Cantilever), dargestellt in Abbildung 3.2.1. Mit einer Spitze wird eine definierte Fläche gerastert, entweder indem die Spitze über der Probe schwingt (Nichtkontakt-Modus) oder indem sie mit einer definierten Kraft direkt auf der Probe (Kontakt-Modus) entlang fährt. Die statische oder dynamische Cantilever-Verbiegung wird mit einem Laser und einem positionsempfindlichen Photodetektor gemessen (Abbildung 3.2.1).

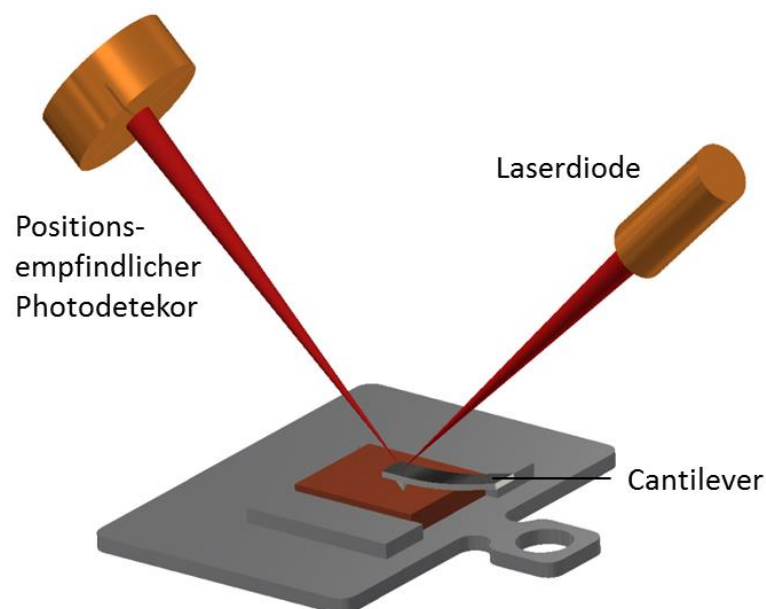


Abbildung 3.2.1 Schematische Darstellung der Messung der Cantileververbiegung über einen Laser und einen positionsempfindlichen Photodetektor.

Zu den wirkenden Kräften gehören die langreichweitigen Kräfte, dazu zählen elektrostatische Wechselwirkungen (WW) und van der Waals WW. Weiterhin gehören noch kurzreichweitige Kräfte dazu,



zu denen zählen chemische Bindungen und Adhäsionskräfte (Bischof und Possart 1983) mit Reichweiten unter 1 nm. Für die Gesamtkraft ergibt sich also:

$$F_{tot} = F_C + F_{vdW} + F_{kurz} \quad (3.1)$$

Im Vakuum dominieren die attraktiv wirkenden van der Waals (vdW)- Kräfte (Giessibl 1992). Sie haben eine Reichweite  $z$  von  $\sim 100$  nm und nehmen mit  $z^{-6}$  ab, während die repulsiven Kräfte resultierend aus der Coulomb-Abstoßung und dem Pauli-Verbot  $F_C$  bei Abständen  $< 0.1$  nm dominieren und mit  $z^{-12}$  abnehmen. Die Kraft zwischen Spitze und Probe wird über ein Lennard-Jones Potential  $V(z)$  (Abbildung 3.2.2) beschrieben, mit:

$$V(z) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 \right]. \quad (3.2)$$

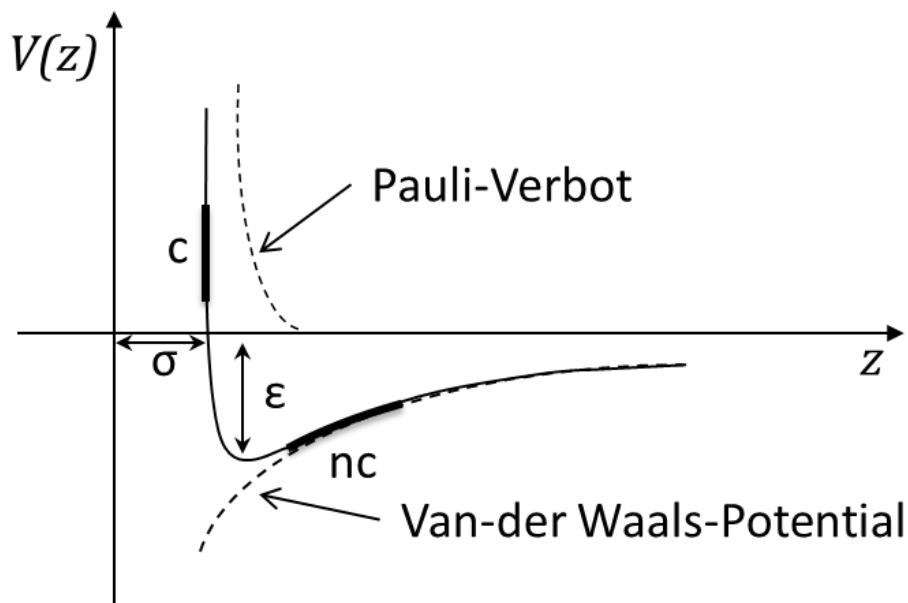


Abbildung 3.2.2 Lennard-Jones Potential zur Demonstration der wirkenden Kräfte zwischen Spitze und Probe. Bei den markierten Bereichen handelt es sich um die Potentialbereiche für Kontakt (c) und Nichtkontakt (nc) Modus.

Dabei ist  $\sigma$  der Teilchendurchmesser und  $\varepsilon$  die minimale Energie in der Gleichgewichtsposition. Aus Abbildung 3.2.2 wird klar, dass bei größeren Abständen der anziehende Term überwiegt und bei kleineren Abständen der Abstoßende. Daher haben die verschiedenen Kräfte in den unterschiedlichen Betriebsmodi mal mehr und mal weniger Bedeutung. In dieser Arbeit wurden zwei Modi verwendet, der Nichtkontakt (nc) und der Kontakt (c) Modus, wobei der Fokus auf Kontakt-Messungen liegt.

**Der AFM Nichtkontakt Modus (nc-Modus)**

In diesem Modus schwingt der Cantilever über der Probe, der mittlere Abstand zur Probenoberfläche wird über einen Regelkreis konstant gehalten. Mit Hilfe eines Lasers wird die Auslenkung des Cantilevers gemessen. Der Cantilever wird nahe seiner Eigenfrequenz angeregt. In der Nähe der Probe verschiebt sich die Schwingungsfrequenz des Cantilevers aufgrund der Dämpfung durch die auftretenden Kräfte. Die Differenz zwischen Eigenfrequenz des Cantilevers nahe der Probe  $f$  und der Eigenfrequenz des frei schwingenden Cantilevers  $f_0$  wird als Regelsignal  $\Delta f$  verwendet.

$$\Delta f = f_0 - f \quad (3.3)$$

Dabei ist  $\Delta f$  proportional zur Kraftkonstante  $\frac{\partial F}{\partial z}$ , zwischen Spitze und Probe.

$$\Delta f \propto \frac{\partial F}{\partial z} \quad (3.4)$$

Die langreichweitigen WW tragen nicht zur lokalen Abbildung bei, sondern führen zu einer Verschlechterung der Auflösung und verhindern damit hochauflösende Messungen. Daher müssen sie durch eine Gegenspannung  $U_{PD}$  kompensiert werden. Die elektrostatischen WW sind auf eine Potentialdifferenz, z.B. bei Metallen auf die Kontaktpotentialdifferenz, zurückzuführen. Zur Ermittlung der benötigten Kompensationsspannung wird eine Spektroskopie-Kurve aufgenommen. Dabei wird die Spannung  $U_{bias}$  (Gleichung 3.5) in einem definierten Bereich variiert und die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  aufgezeichnet, um das Minimum der Kraftgradientenfunktion zu bestimmen. Für die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe kann als vereinfachtes Modell ein Plattenkondensator verwendet werden. Hierbei kann die Frequenzverschiebung in einem homogenen elektrischen Feld durch

$$\Delta f \propto \frac{\partial F}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \cdot (U_{bias} + U_{PD})^2 \quad (3.5)$$

ausgedrückt werden. Dabei ist  $C$  die Kapazität zwischen Spitze und Probe und  $z$  der Abstand zwischen Spitze und Probe. Es entsteht eine Parabel, deren Scheitelpunkt der negativen Kompensationsspannung ( $U_{PD}$ ) entspricht. In Abbildung 3.2.3 ist eine idealisierte Spektroskopie-Kurve schematisch dargestellt.

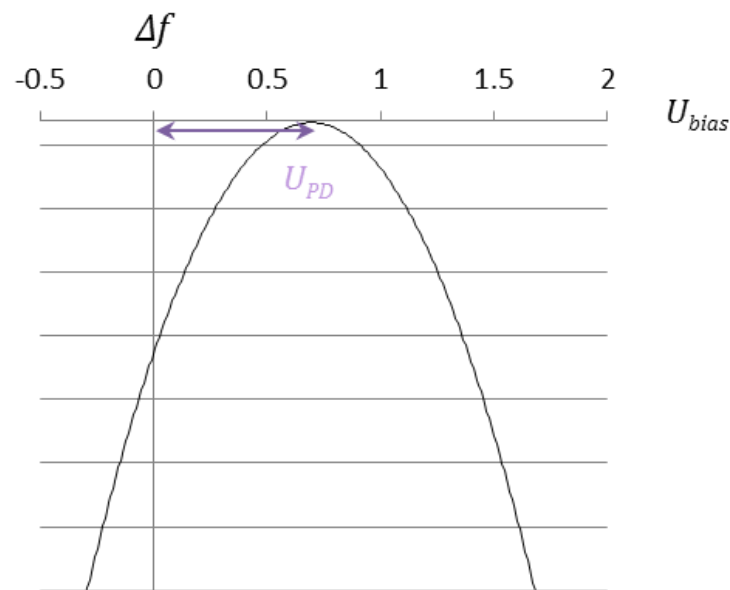


Abbildung 3.2.3 Schematische Darstellung einer idealisierten Spektroskopie-Kurve.

### **Der Kontakt-Modus (c-Modus)**

Die ursprüngliche Idee zu dieser Arbeit war es, Oberflächenladungsdichtewelle auf der (100)-Fläche mit AFM nc-Modus darzustellen. Aufgrund der ferroelektrischen Hysterese variierte die einzustellende Kompensationsspannung im Verlauf eines Scans, weshalb es nicht möglich war, geeignete Scanparameter einzustellen. Da sich im Kontakt-Modus (c) die Spitze direkt auf der Oberfläche befindet, spielen langreichweitige WW keine Rolle mehr, weshalb die Kompensationsspannung unbedeutend wird.

Der c-Modus kann in zwei verschiedenen Arten verwendet werden, im Constant-Deflection und im Constant-Height-Modus. Bei beiden Modi wird die Spitze mit konstanter Kraft auf die Probe gedrückt. Dabei entsteht eine Verbiegung des Cantilevers, welche mit einem Laser und einem positionsempfindlichen Photodetektor gemessen wird (Abbildung 3.2.1). Im Constant-Deflection-Modus soll die Verbiegung des Cantilevers konstant gehalten werden. Um die konstante Verbiegung bei einer Kraftänderung zu gewährleisten, wird über ein piezoelektrisches Stellglied am Cantilever die Verbiegung nachgeregelt. Aus der Positionsänderung des piezoelektrischen Stellgliedes wird das Topographiesignal generiert.

Im Constant-Height-Modus bleibt das piezoelektrische Stellglied in einer konstanten Position, während die sich ändernde Verbiegung des Cantilevers aufgezeichnet wird. Daraus wird die Topographie generiert.

In dieser Arbeit wird ausschließlich der Constant Deflection-Modus verwendet, da hierbei größere Flächen gescannt werden können und weniger Schäden an der Spitze entstehen. Der Nachteil sind langsamere Scanraten.

### 3.2.1.2 PFM

Die Piezoresponse Kraft Mikroskopie (PFM) ist eine Erweiterung der Rasterkraftmikroskopie im Kontakt-Modus. Sie wurde von Güthner und Dransfeld (Güthner und Dransfeld 1992) erstmal 1992 eingeführt. Seither gewann diese Methode zur Darstellung ferroelektrischer Domänen mehr und mehr an Bedeutung. Bei PFM-Messungen wird der inverse piezoelektrische Effekt ausgenutzt, indem eine Wechselspannung an eine leitende Spitze angelegt wird (Soergel 2011). Die spannungsbedingte Verformung führt zu periodischen Schwingungen der Probenoberfläche, welche sich auf die Spitze überträgt. Die resultierende Schwingung des Cantilevers wird ausgelesen. Aufgrund der geringen piezoelektrischen Konstanten von KZC liegt die Deformation in der Größenordnung von 1.2 pm/V (Tylczyński 1989). Selbst wenn ein Gerät atomar auflösen kann, im Bereich von 0.1 nm, sind Spannungen von mindestens 100 V anzulegen, um ein signifikantes Messsignal in der Topographie zu erhalten. Bei dem zur Verfügung stehenden AFM ist es aufgrund der Gerätespezifikationen maximal möglich,  $\pm 10$  V anzulegen, woraus sich eine Deformation von  $z = 12$  pm ergibt. Diese liegt noch immer eine Größenordnung unterhalb der Nachweisgrenze, wodurch das Signal im Rauschen untergeht. Um dennoch bei geringen Spannungen ein signifikantes PFM-Signal herauszufiltern, wird ein Lock-in-Verstärker (LIA) verwendet. In dieser Arbeit wurde ein Modell 5209 Lock-in Amplifier der Firma EG&G PARC genutzt. Da dieser intern nur einen Spannungsbereich von  $\pm 2$  V abdeckt, wurde zusätzlich ein AFGU Funktionsgenerator der Firma Rode & Schwarz angeschlossen um die für das Referenzsignal benötigte Sinus-Spannung von  $\pm 10$  V zu erreichen.

#### Der Lock-in-Verstärker

Der EG&G Lock-in Verstärker arbeitet nach dem in Abbildung 3.2.4 dargestellten Prinzip. Bei dieser Technik wird ein Referenzsignal  $S_R$ :

$$S_R = \sin(\omega_R t) , \quad (3.6)$$

mit dem Messsignal  $S_M$ :

$$S_M = R \sin(\omega_M t + \Delta\theta) \quad (3.7)$$

verglichen. Dabei ist das Messsignal mit der Frequenz  $\omega_M$  um  $\Delta\theta$  phasenverschoben.  $R$  ist die Amplitude der Messfrequenz. Im Lock-in Verstärker wird die Kreuzkorrelation zwischen Mess- und Referenzsignal berechnet. Wenn  $\omega_M \neq \omega_R$ , ist die Kreuzkorrelation Null, daher liefert der Lock-in Verstärker kein Ausgangssignal. Nur für Frequenzen  $\omega_M = \omega_R$ , ist die Kreuzkorrelation ungleich Null und der Lock-in Verstärker gibt ein Signal aus. Dadurch ist es möglich, kleinere Amplituden aus dem Rauschen herauszufiltern (Mandelis 1994).

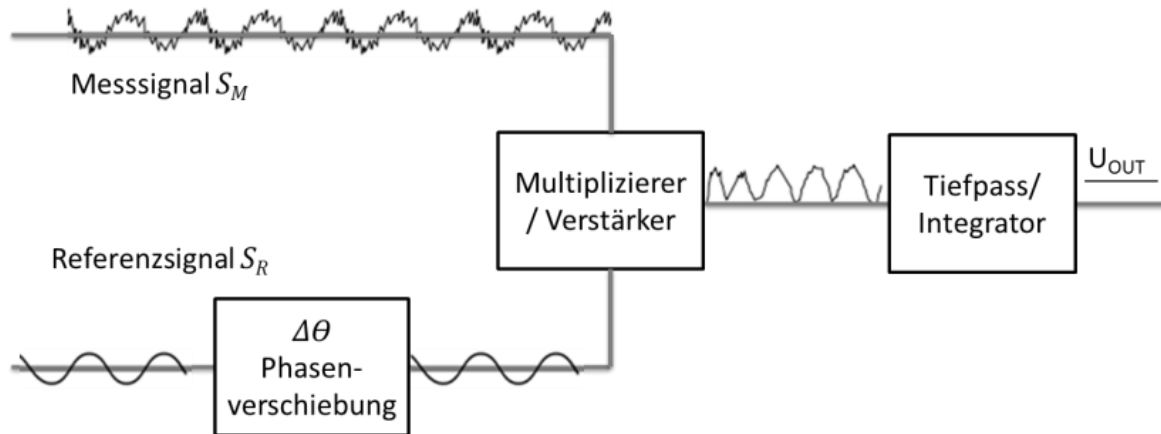


Abbildung 3.2.4 Schematische Darstellung eines einfachen Lock-in Verstärkers, wie er in dieser Arbeit zur Anwendung kommt. (Wikipedia 2019)

Das Signal wird dann verstärkt und über einen Tiefpass integriert (Integrationszeit  $T$ ), dadurch wird das Ausgangssignal  $U_{OUT}$  generiert nach:

$$U_{OUT} = \int_{t-T}^t \sin(\omega_R t) \cdot R \sin(\omega_M t + \Delta\theta) dt \quad (3.8)$$

$$U_{OUT} = \frac{1}{2} R \cos\Delta\theta \quad . \quad (3.9)$$

Die Integrationszeit  $T$  muss groß sein, da es sich um Messungen bei kleinen Frequenzen handelt. Im Fall von antiparallelen Domänen, ergeben sich für das Lock-in Verstärker (LIA)-Signal zwei Zustände, entweder in Phase oder außer Phase. Eine schematische Darstellung des LIA-Signals, wenn die Spitze die verschiedenen Domänen passiert, ist in Abbildung 3.2.5 gezeigt. Der obere Teil der Abbildung zeigt eine beliebige Domänenabfolge. Es sind die verschiedenen Variationen der Ausrichtung des Ordnungsparameters dargestellt. Die dickeren überlagernden Pfeile zeigen die Orientierung der Domänen an. Vor einer Messung wird das Referenzsignal an einem Punkt der Probe kalibriert. Dabei befindet sich die Spitze auf einer beliebigen Domäne und das Referenzsignal wird mit dem Messsignal an dieser Stelle in Phase gebracht. Solange sich die Spitze auf einer Domäne in Phase befindet, erhält man ein Signal. Da es sich um antiparallele Domänen handelt, entsteht beim Domänenwechsel ein Phasensprung von  $180^\circ$ , sodass sich Messsignal und Referenzsignal nicht mehr in Phase befinden, wie in Abbildung 3.2.4 verdeutlicht wird. Es wird kein Ausgangssignal  $U_{OUT}$  mehr erzeugt. Beim Passieren der nächsten Domäne und dem damit verbundenen Phasensprung sind Mess- und Referenzsignal wieder in Phase und es wird ein Signal generiert. Nur wenn sich während eines Scans eine gleichartige Domäne unter der Spitze befindet, sind beide Signale in Phase und es entsteht ein Ausgangssignal. So entsteht ein zweifarbiges Bild, wie es z. B. in Abbildung 3.2.6 zu sehen ist. Daher lässt sich aber nicht ohne weiteres sagen, ob es sich bei der betrachteten Domäne um ein up oder down Domäne handelt.

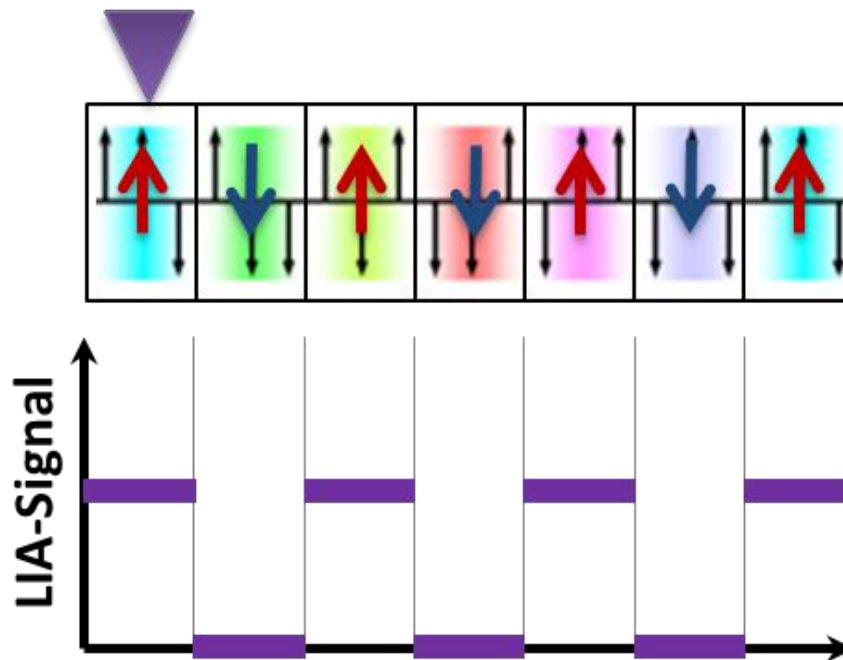


Abbildung 3.2.5 Schematische Darstellung des LIA-Signals. Die roten Pfeile deuten Domänen in Phase und die blauen außer Phase an. Das Dreieck symbolisiert die Spitze an.

Für praktische PFM-Messung sind einige Parameter von entscheidender Bedeutung, die optimal eingestellt werden müssen. Diese Scanparameter werden im Folgenden erläutert. Zuvor jedoch muss die Funktionalität des Messaufbaus überprüft werden. Zur Funktionalitätsprüfung und zur Einstellung der Messcharakteristika, wurde als Testsubstanz ein Material mit hohem Piezoeffizienten, TGS, gewählt.

### Testmessungen an TGS

Triglycinsulfat (TGS) ist ein monokliner Kristall mit der Raumgruppe  $P2_1$  (Gitterparameter:  $a = 0.942 \text{ nm}$ ;  $b = 1.264 \text{ nm}$ ;  $c = 0.574 \text{ nm}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 110^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ ) und es ist unterhalb von  $T_c = 322 \text{ K}$  ferroelektrisch. Die ferroelektrischen Domänen im TGS lassen sich durch Anlegen einer elektrischen Spannung manipulieren. Mit einem piezoelektrischen Koeffizienten von  $44.38 \text{ pm/V}$  (Justin Raj et al. 2011) ist dieses Material hervorragend als Testsubstanz für die Funktionstüchtigkeit der PFM-Erweiterung des VT-AFMs geeignet. Bei den Testmessungen an TGS konnten auch die Manipulationsmöglichkeiten von Domänen visualisiert werden. An TGS wurden mehrere Versuche zur Manipulation von Domänen und Domänenwänden durchgeführt. Im Verlauf der ersten PFM-Scans gelang es durch Anlegen einer Wechselspannung von  $\pm 1 \text{ V}$  ein PFM-Signal zu erzeugen. Es waren zwei verschiedenen Flächen zu sehen, in den folgenden Abbildungen in orange und blau dargestellt. Beim Aufbringen zusätzlicher negativer Gleichspannungspulse  $U_{DC}$  zeigte sich, dass diese auf die blaue Fläche keinen Einfluss hat, sehr wohl aber auf die orangene. Da sich die orangene Fläche beim Anlegen negativer Spannungen zurückzieht, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine Domäne mit positiver Oberflächenladung handeln muss. Dementsprechend handelt es sich bei der blauen Fläche um eine Domäne mit negativer Oberflächenladung. Die Manipulation und Umpolung der Domänen ist in Abbildung 3.2.6 beispielhaft dargestellt. Bei Abbildung 3.2.6a handelt es sich um das PFM-Signal, während in Abbildung 3.2.6b das zugehörige Topographiebild gezeigt ist. Vor Beginn

des Scans wurden  $-10\text{ V}$  Gleichspannung  $U_{DC}$  angelegt, woraufhin eine negative Domäne mitten in der positiven entstand. Der Scanverlauf muss von unten nach oben betrachtet werden. Während des Scans wurde  $U_{DC}$  schrittweise reduziert um zu sehen wie schnell sich die Domäne wieder umpolt. Bei  $187\text{ nm}$  wurde von  $-10\text{ V}$  auf  $-7\text{ V}$  umgeschaltet. Beim Reduzieren der Gleichspannung zog sich die künstlich erzeugte blaue Domäne sichtlich zurück. Anhand der entstehenden Krümmungen ist die Relaxationszeit zu erkennen. Bei  $387\text{ nm}$  wurde die angelegte Spannung auf  $-6\text{ V}$  reduziert, bei  $500\text{ nm}$  auf  $-5.5\text{ V}$  und bei  $633\text{ nm}$  auf  $-5\text{ V}$ . Je kleiner die Intervalle der reduzierten Spannung sind, umso schwächer ist die Krümmung. Bei  $750\text{ nm}$  wurde die Gleichspannung auf  $0\text{ V}$  gesetzt, dabei verschwand die blaue Domäne vollständig.

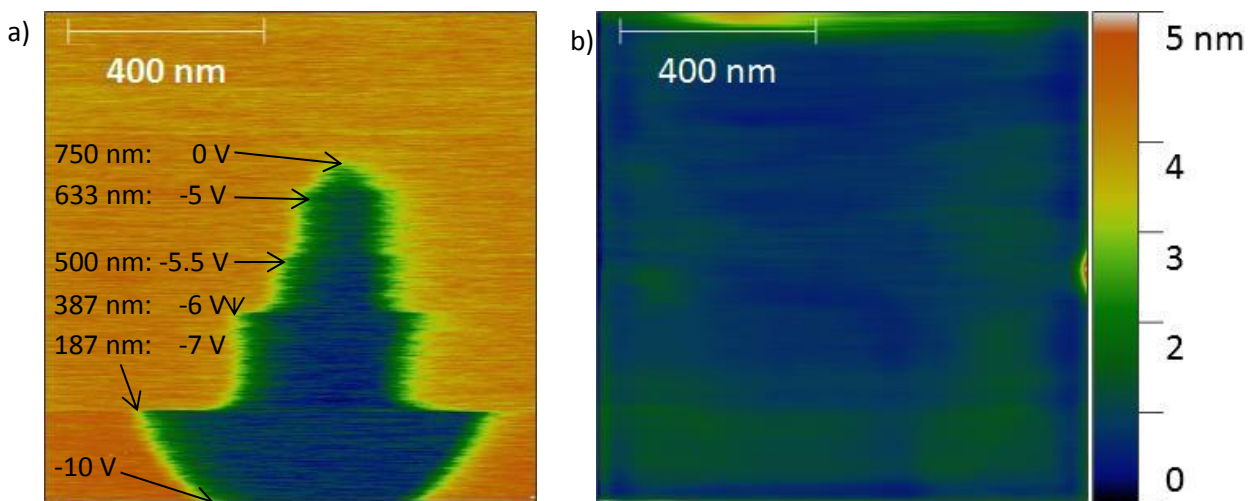


Abbildung 3.2.6a) PFM-Karte eines  $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$  Scans bei dem zu Scanbeginn zusätzlich  $U_{AC} = -10\text{ V}$  angelegt und diese dann Schrittweise reduziert wurden, b) zeigt das zugehörige Topographiesignal.

Aus Abbildung 3.2.6b) ist deutlich zu erkennen, dass das PFM-Signal sich nicht in der Topographie widerspiegelt. Offenbar gibt es keine sichtbaren Auswirkungen auf das Topographiesignal, welche aus der angelegten Spannung resultieren.

Die Ergebnisse der TGS Messungen zeigen die Funktionstüchtigkeit des aufgebauten Systems und die damit verbundene Möglichkeit, ferroelektrische Domänen zu visualisieren. Weiterhin wurde die Option zur Manipulation von Domänen demonstriert. Durch diese Testmessungen wurden die Einstellungen der Scan-Parameter optimiert.

### Scan-Parameter für KRZC

Es gibt eine Reihe von Parametern, die einzustellen sind, um Störfaktoren wie z.B. Torsion des Cantilevers zu beeinflussen und deren Auswirkungen auf die Messung zu minimieren.

- Referenzfrequenz

Die Referenzfrequenz muss weit ab von der Eigenresonanz des Federbalkens (hier: 160 kHz) gewählt werden. Um Effekte von höheren Harmonischen auszuschließen, sollte auch kein Vielfaches der Eigenresonanz des Cantilevers verwendet werden. Auch eine Frequenzabhängigkeit des Piezoeffektes darf keinen Einfluss haben. Bei Frequenzen  $\omega \ll 1$  kHz ist eine logarithmische Frequenzabhängigkeit des Piezoeffektes bekannt (Damjanovic 1997) und bei höheren Frequenzen gibt es piezoelektrische Resonanzen (Hong et al. 2002). Eine umfassende Diskussion der Haupttechniken der Piezokraftmikroskopie findet sich in (Soergel 2011). Es wird üblicherweise ein Frequenzbereich zwischen 10 - 100 kHz gewählt, um sicherzustellen, dass das PFM-Signal nahezu unabhängig von der Frequenz der angelegten Spannung ist. In diesem Zusammenhang wurde bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen eine Wechselspannung von 42.1 kHz angelegt. Die Spannungsamplitude wurde aufgrund der Gerätespezifikationen des verwendeten AFMs auf 10 V begrenzt.

- Scanfläche und Scanrichtung

Es wurden Oberflächen zwischen  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  und  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  mit  $300 \times 300$  Punkten abgerastert. Die dargestellten Flächen in dieser Arbeit wurden entweder senkrecht zur Cantileverachse ( $0^\circ$ ) also entlang der kristallographischen  $c$ -Achse, oder parallel zur Cantileverachse ( $90^\circ$ ), entlang der kristallographischen  $b$ -Achse, gescannt (Abbildung 3.2.7). Die verwendete Scanrichtung ist hauptsächlich von den individuellen Eigenschaften des verwendeten Cantilevers abhängig. Alle Abbildungen werden in Linien von unten nach oben aufgebaut.

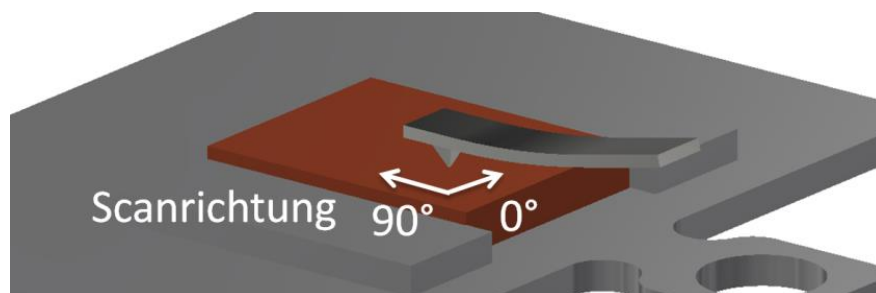


Abbildung 3.2.7 Schematische Darstellung der Messspitze auf der Probe, mit den verwendeten Scanrichtungen.

- Scangeschwindigkeit

Typischerweise betrug die Abtastzeit 9 ms/Punkt, was zu geringen Abtastgeschwindigkeiten von 40 nm/s bis 360 nm/s führte. Diese Scangeschwindigkeit war nötig, da bei Scans senkrecht zur Can-



tilever-Achse( $0^\circ$ , Abbildung 3.2.7), der Cantilever - abhängig von dessen Steifigkeit - tordiert, was zu erhöhten Lateralkräften  $F_L$  führt.

- Lateralkraft  $F_L$

Die Lateralkraft hat einen starken Einfluss auf das PFM-Signal und resultiert aus der Torsion des Cantilevers. Jede Schwankung in der Lateralkraft ist im PFM-Signal als Artefakt zu sehen, daher sind konstante Lateralkräfte besonders wichtig. Um einen störungsfreien Scan zu ermöglichen, sind geringe Lateralkräfte im Bereich von einigen pN einzuhalten. Je geringer die Lateralkraft, umso besser ist es für die Messung.

- Kontaktkraft  $F_N$

Auch die Kontaktkraft beeinflusst die Torsion des Cantilevers und damit die Lateralkraft. Um Übersprechen zwischen den Lateralkräften  $F_L$  und dem PFM-Signal zu vermeiden, wurden geringe Kontaktkräfte  $F_N$  zwischen 7 nN – 14 nN gewählt, die sorgfältig an die aktuelle Spitze angepasst wurden. Die Scans wurden überwiegend parallel zur Richtung der Cantilever-Achse ( $90^\circ$ , Abbildung 3.2.7) durchgeführt.

- Integrationszeit  $T$

Um ein aussagekräftiges PFM-Signal zu erhalten, muss über möglichst viele Perioden integriert werden, was hohe Integrationszeiten impliziert. Bei einer Integrationszeit von 100 ms und einer Frequenz von 42.1 kHz ergibt sich eine Integration über 4210 Perioden. Das bedeutet z.B. für eine Scanfläche von  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ , mit einer Scangeschwindigkeit von 40 nm/s, wird über 4 nm gemittelt. Deutlich kleinere Strukturen würden daher einen geringeren Scanbereich, oder eine deutlich langsamere Scangeschwindigkeit erfordern.

- Cantilever

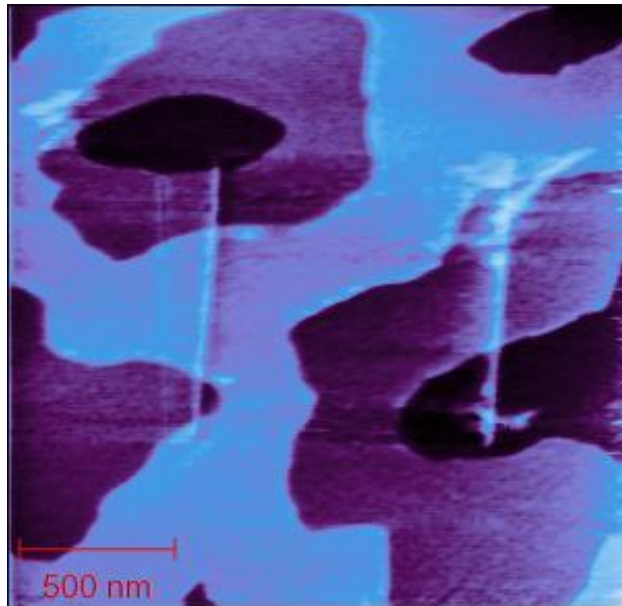
Für die Messungen wurden MicroMasch® Cantilever HQ: NSC14 / Pt der Nanoworld AG eingesetzt. Die Siliziumspitze des Cantilevers hat eine 3 nm Pt-Beschichtung, einen Kegelwinkel von  $40^\circ$  und einen Spitzenradius von 30 nm. Die Cantilever-frequenz und die Kraftkonstante betragen etwa 160 kHz bzw. 5 N/m.

### ***Positionierungsungenauigkeit durch thermische Drift***

Beim thermischen Driften bewegt sich die Probe aufgrund von Temperatureffekten während des Scans unter der Nadel. Durch die geringe Scangeschwindigkeit kann sich der Einfluss des thermischen Driftens besonders stark auswirken. Dies wird Anhand einer Messung auf der (010)-Fläche in Abbildung 3.2.8 verdeutlicht. In dieser Abbildung ist eine Topographie im Kontaktmodus mit einer Scangeschwindigkeit von 4 ms/Punkt und einer Kontaktkraft von 9 nN dargestellt. Es ist ein Scanbereich von  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  zu sehen. Die Topographie zeigt eindeutig den Abdruck eines ersten Scans mit  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Der Abdruck entsteht durch den Abrieb der Oberfläche durch die Spitze. Da sich die Spitze während

des Scans horizontal hin und her bewegt, bleiben rechts und links Reste des Oberflächenabriebs liegen und erzeugen so eine sichtbare Kante. Der Abdruck ist leicht nach rechts verkippt. Daran erkennt man, dass sich die Probe während der Messung nach links bewegt haben muss. Die Drift liegt typischerweise im Bereich von 1 nm/min.

Durch die thermische Drift wird das mehrfache Messen einer Probenstelle an verschiedenen Tagen behindert, da man die Stelle nach einer Messpause erst wieder finden muss. Eine automatische Driftkorrektur war hier nicht hilfreich, da diese Korrektur einen Vorscan zu jeder Messung bedeutete, was die Oberfläche unnötig beschädigt hätte. Trotz der geringen Kontaktkraft wird die Oberfläche zerkratzt, weshalb mehrere Scans an der gleichen Stelle problematisch sind. Durch den Abrieb an der Oberfläche entstehen rechts und links neben der Scanfläche Wälle. Diese Aufschichtungen führen aufgrund der geringen Kontaktkraft zum Springen des Cantilevers und damit zum Abbruch des Scans.



**Abbildung 3.2.8** Es ist ein  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  Scan im Kontaktmodus mit einer Scangeschwindigkeit von 4 ms/Punkt und einer Kontaktkraft von 9 nN auf der (010)-Fläche dargestellt.

In Abbildung 3.2.9 ist das verwendete UHV VT-AFM von Omicron mit Blick auf die Messkammer gezeigt. Das in dieser Arbeit verwendete AFM besteht aus einer Schleuse, einer Hauptkammer und drei Manipulatoren zur Überführung von Proben und Spitzen. In der Schleuse befindet sich ein Magazin in dem bis zu drei Proben eingeschleust und gelagert werden können. Zusätzlich gibt es hier mehrere Präparationsmöglichkeiten, z.B. den AFM-Ofen (Kapitel 3.1.2.3) oder eine Argon-Sputterkanone. In der Hauptkammer, befindet sich die mit Federn gelagerte, magnetisch gedämpfte Probenaufnahme (Stage). Das Vakuum beträgt in der Schleuse ca.  $10^{-7}$  mbar bzw. in der Messkammer  $10^{-10}$  mbar. Auf der Stage können die Proben während der Messungen gekühlt oder geheizt werden. Für jede der möglichen Temperierungen ist ein spezieller Probenhalter nötig. Leider war es aufgrund der Sprödigkeit der verwendeten dotierten  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ -Kristalle nicht möglich, diese Optionen zu verwenden. Weiterhin befindet sich in der Messkammer ein Magazin mit 12 Plätzen zur Lagerung von Spitzen und Proben. Dadurch ist die Aufbewahrung verschiedener Proben im Vakuum möglich, was Langzeitmessungen unter konstanten Bedingungen ermöglicht.

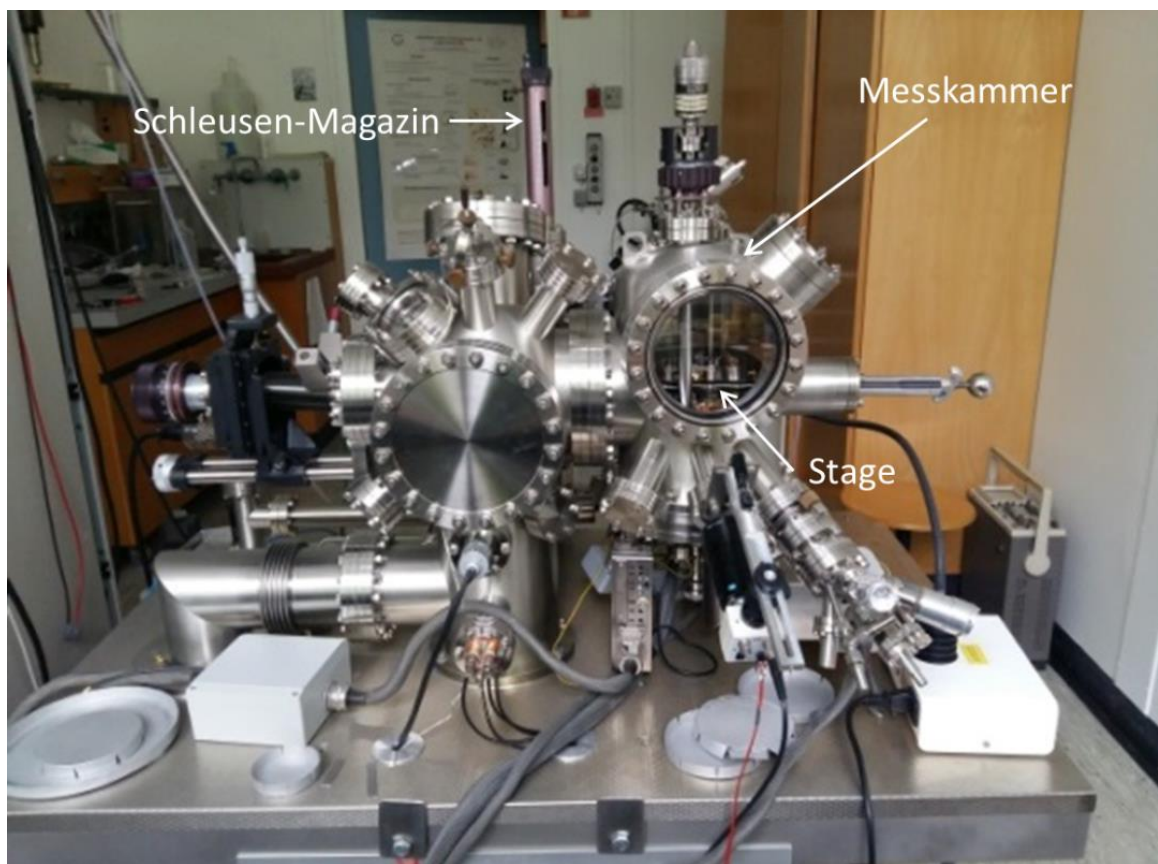


Abbildung 3.2.9 VT-AFM von Omicron mit Blick auf die Messkammer (rechts großes Fenster).

### 3.2.2 Bulkmessungen mit $\gamma$ -Diffraktion

Strukturelle Änderungen in der modulierten Phase, also Veränderungen der Domänenbreite  $d$ , können über die Verschiebung von charakteristischen Satelliten-Reflexen gemessen werden. Da in dem zu untersuchenden System die Modulation entlang der  $c$ -Achse verläuft und die polare Achse  $a$  ist, finden Veränderungen in der  $(h0l)$ -Ebene statt. Bei den hier untersuchten charakteristischen Reflexen handelt es sich um den Satelliten erster Ordnung (im Folgenden bezeichnet als Inc1) bei  $2\theta = 4/3 - \delta$  und den Satelliten dritter Ordnung (Inc3) bei  $2\theta = 3\delta$ . Aus der Position beider Satelliten wird der Misfitparameter  $\delta$  bestimmt. Die Reflexe werden mittels hochauflösender  $\gamma$ -Diffraktion am GARET (**G**amma diffractometer for high resolution, multiple environment and **t**ime dependence) der Universität Göttingen gemessen.

#### 3.2.2.1 Aufbau des $\gamma$ -Diffraktometers

Das Einkristall-Diffraktometer GARET, welches in Abbildung 3.2.10 schematisch dargestellt ist, dient hauptsächlich der Bestimmung von Mosaizität und Orientierung von Kristallen (Schneider 1983). Der kleine Streuwinkelbereich  $2\theta$  des  $\gamma$ -Diffraktometers resultiert aus der kurzen Wellenlänge der verwendeten  $\gamma$ -Strahlung über die Bragg-Gleichung (2.10). Das GARET besteht aus einer Strahlungsquelle, welche an drei verschiedene Positionen gefahren werden kann. Zu jeder Quellposition gehört eine Quellblende. An die dritte Quellposition schließt sich ein Strahlrohr an, an dessen Ende sich die Probenblende befindet. Auf dem Proben Tisch mit Goniometer und Kreuztisch, auf dem verschiedene Probenumgebungen aufgebaut werden können, folgt der Detektor.

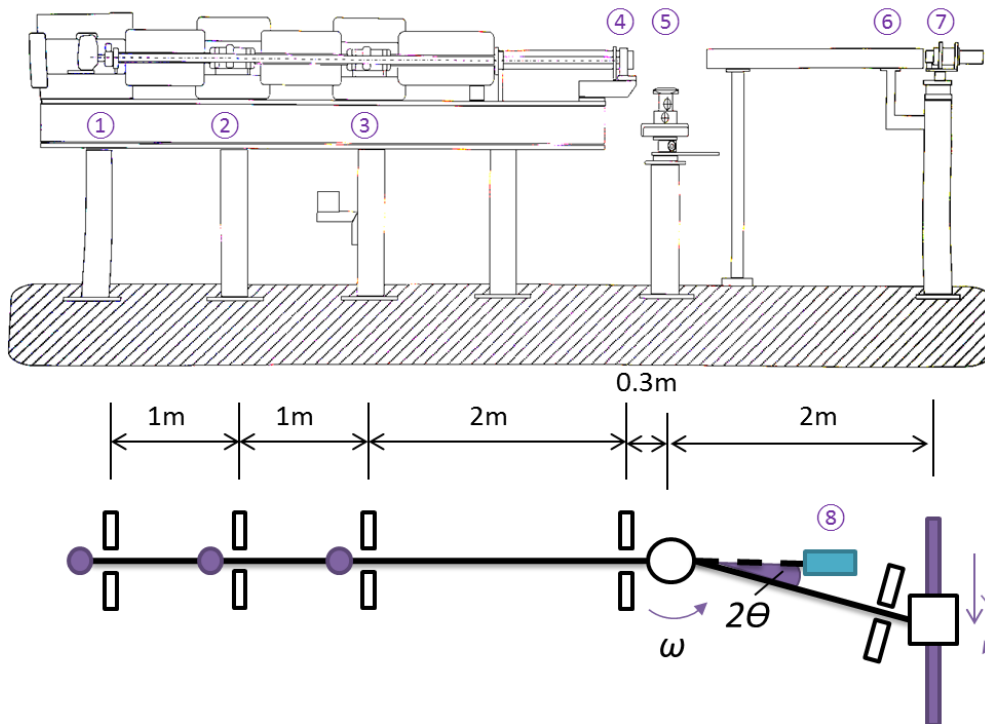


Abbildung 3.2.10 Schematische Darstellung des  $\gamma$ -Diffraktometers Garet (Gamma diffractometer for high resolution, multiple environment and time dependence) der Universität Göttingen. Es handelt sich um ein hochauflösendes Einkristall-Diffraktometer. Die Nummern ①-③ zeigen die verschiedenen Quellpositionen an. Position ④ ist die Probenblende, ⑤ der Probentisch mit Goniometer und Kreuztisch, ⑥ die Detektorblenden und ⑦ der Detektor. ⑧ ist der Beam Stop, der den transmittierten Strahl (gestrichelte Linie) auffängt. Die in dieser Arbeit verwendeten  $2\theta$ -Winkel sind im Bereich von  $0.5 - 0.8^\circ$ .

### Die Quelle

Als Strahlungsquelle wird  $^{192}\text{Ir}$  mit einer Halbwertszeit von 74 Tagen verwendet, welches durch einen  $\beta^-$ -Zerfall zu angeregtem  $^{192}\text{Pt}$  zerfällt (Gleichung 3.10). Dies emittiert  $\gamma$ -Quanten mit diskreten Energien (Wellenlänge), um in den Grundzustand zu gelangen. Diese Energien treten mit unterschiedlich hohen Wahrscheinlichkeiten auf. In Tabelle 3.2.1) sind die vier häufigsten Energien aufgeführt.

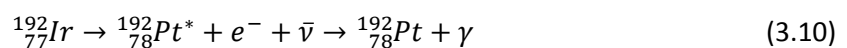


Tabelle 3.2.1 Energien, zugehörige Wellenlängen und Intensitäten der vier am häufigsten emittierten  $\gamma$ -Quanten (Khalid Elisabethani 2002).

Energie/ keV	Wellenlänge/ Å	Intensität/ %
296	0.0419	28.7
304	0.0408	29.8
316	0.0393	83.0
468	0.0265	47.7

Hochenergetische  $\gamma$ -Strahlung wechselwirkt im Unterschied zu Röntgenstrahlung nur schwach mit Materie, was mehrere wichtige Aspekte bei der Diffraktion zur Folge hat. Es ist möglich, komplexe Probenumgebungen wie z.B. Kryostaten zu verwenden, welche den Strahl so gut wie nicht abschwächen. Das bedeutet aber auch, dass das Probensignal schwach ist. Wenn der transmittierte Strahl nicht durch einen Beam Stop ⑧ aus Blei abgefangen wird und direkt in den Detektor gelangt, wird dieser in die Sättigung getrieben. Der Beam Stop erzeugt Streustrahlung, dadurch wird der Untergrund bei sehr kleinen Streuwinkeln erhöht, weshalb Winkel unter  $0.3^\circ$  nicht angefahren werden können.

Die Quelle kann an drei verschiedene Positionen ①-③ gefahren werden. Der Abstand  $L$  zwischen Quelle und Probenblende ④ beeinflusst die Strahldivergenz und die Flussdichte der  $\gamma$ -Quanten. Je näher sich die Quelle an der Probe befindet, umso höher ist die Intensität, aber umso schlechter ist auch die Auflösung.

### **Der Proben Tisch**

Die Probe wird auf dem  $\omega$ -Tisch ⑤ aufgebaut. Er besteht aus der Rotationsachse  $\omega$ , zwei Goniometerwiegen und zwei Translationsachsen welche jeweils  $90^\circ$  zueinander stehen. Die Fahrbereiche der verschiedenen Achsen sind in Tabelle 3.2.2 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2.2 Die verschiedenen Achsen des  $\omega$ -Tisches mit den zugehörigen Variationsbereichen und den Positioniergenauigkeiten.**

	Variationsbereich	Positioniergenauigkeit
$\omega$ -Achse	$330^\circ$	$0.005^\circ$
Translation	$\pm 45$ mm	0.004 mm
Wiegen	$\pm 18^\circ$	0.004°

Auf dem Proben Tisch können zusätzlich Goniometerköpfe für Messungen bei Raumtemperatur und Heiz-Kryostaten als Probenumgebung aufgebaut werden.

### **Der Detektor**

Bei dem Detektor handelt es sich um einen Germanium-Halbleiter-Detektor, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Bei der Absorption von  $\gamma$ -Photonen im Halbleiter, werden durch Stöße Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Es entstehen freie Ladungen, die im elektrischen Feld zur Elektrode wandern (Hermann Kolanosky, Norbert Wermes 2016). Zu der nachgeschalteten Auswertelektronik gehören ein Diskriminator zur Abtrennung des Untergrundes und ein Multi-Channel-Analysator (MCA mit 8192 Kanälen) der die verschiedenen Energien auftrennt. Das Integral über die Kanäle mit der höchsten Intensität bei 316 keV ergibt die hier verwendete Zählrate. Da der Detektor auf einem Line-

artisch verfahren wird, ist eine Ausrichtungskorrektur der Detektorblenden in Bezug auf den Probenort nötig. Dafür besitzt der Detektoraufbau neben der Translationsachse für die Selektion des  $2\theta$ -Winkels noch über eine Rotationsachse. Die Rotationsachse hat eine Positioniergenauigkeit von  $0.005^\circ$  und die Translationsachse eine von  $0.003$  mm.

### **Auflösung**

Durch die kurze Wellenlänge der verwendeten  $\gamma$ -Strahlung ändert sich der Streuwinkel während der Messung einer Rocking-Kurve (Messung bei konstantem  $2\theta$ -Winkel, der Kristall um  $\omega$  wird gedreht) kaum. Aus der Bragg-Bedingung :

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.11)$$

lässt sich die longitudinale Auflösung (Abbildung 3.2.11) abschätzen. Für die Genauigkeit der Messung des Netzebenenabstandes  $\frac{\delta d}{d}$  ergibt sich:

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \cdot d\theta = \cot\theta \cdot d\theta \approx \frac{d\theta}{\theta} \quad (3.12)$$

$\theta$  ist typischerweise im Bereich von  $0.5^\circ$ ,  $d\theta$  ergibt sich aus der Winkelgenauigkeit (transversale Auflösung) von  $\sim 0.03^\circ$ .

$$\frac{\delta d}{d} \approx \frac{d\theta}{\theta} \Rightarrow \frac{0.03^\circ}{0.5^\circ} = 0.06 \quad (3.13)$$

Da der Netzebenenabstand  $d$  proportional zur Gitterkonstante ist, ergibt sich eine Genauigkeit von  $\sim 6\%$  für die Bestimmung von Gitterparametern. Eine genauere Berechnung ist in (Eckold und Sobolev 2014) zu finden.

Wegen der hohen Energieschärfe der verwendeten  $\gamma$ -Strahlung, ist die transversale Auflösung praktisch nur von der Strahldivergenz abhängig, was bedeutet, dass eine gute Kollimation wichtig ist. Für die Kollimation des Strahls werden hinter der Quelle, vor der Probe und vor dem Detektor horizontale und vertikale Blenden eingebaut. Die Vertikalblenden haben keinen Einfluss auf die Auflösung.

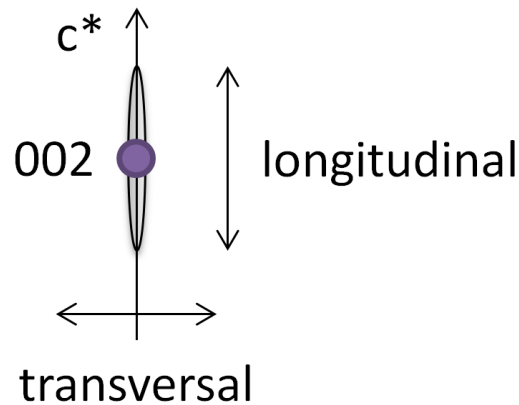


Abbildung 3.2.11 Schematische Darstellung des Auflösungs-ellipsoids mit Kennzeichnung eines Longitudinal- und eines Transversal-Scans

Aus der transversalen und longitudinalen Auflösung ergibt sich das Auflösungsellipsoid, welches in Abbildung 3.2.11 angedeutet wird. Eine genauere Berechnung des Auflösungsellipsoids ist in (Eckold und Sobolev 2014) zu finden und soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

### 3.2.2.2 Probenumgebungen

#### Goniometerkopf

Um dafür zu sorgen, dass die Orientierung des Kristalls auf die Kristallsäge übertragen werden kann, wird ein Goniometerkopf verwendet. Dieser Goniometerkopf, dargestellt in Abbildung 3.2.12, besteht aus einer Aufnahme für den Probenstab und einer  $\phi_x \phi_y$ -Wippe.

Weiterhin wird er benötigt, um die Probe im Strahlengang des  $\gamma$ -Diffraktometers zu positionieren, um die Satellitenreflexe zu messen. Hierbei wird der Kristall in einer Membrandose verpackt, auf den Probenstab geklebt. Da diese Messungen zeitintensiv sind und der Kristall stark hygroskopisch ist, ist Schutz vor Luftfeuchtigkeit unbedingt nötig.

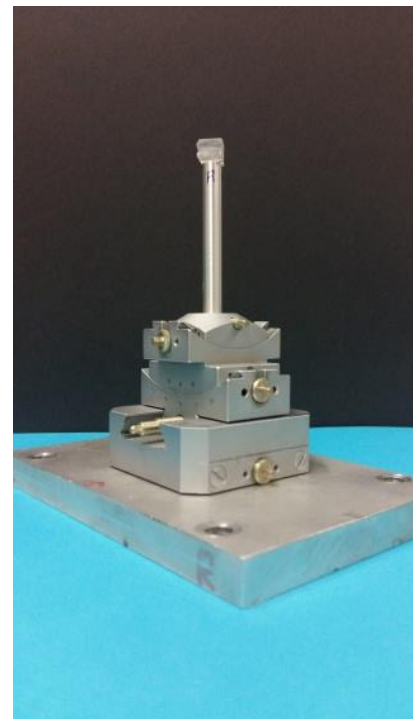
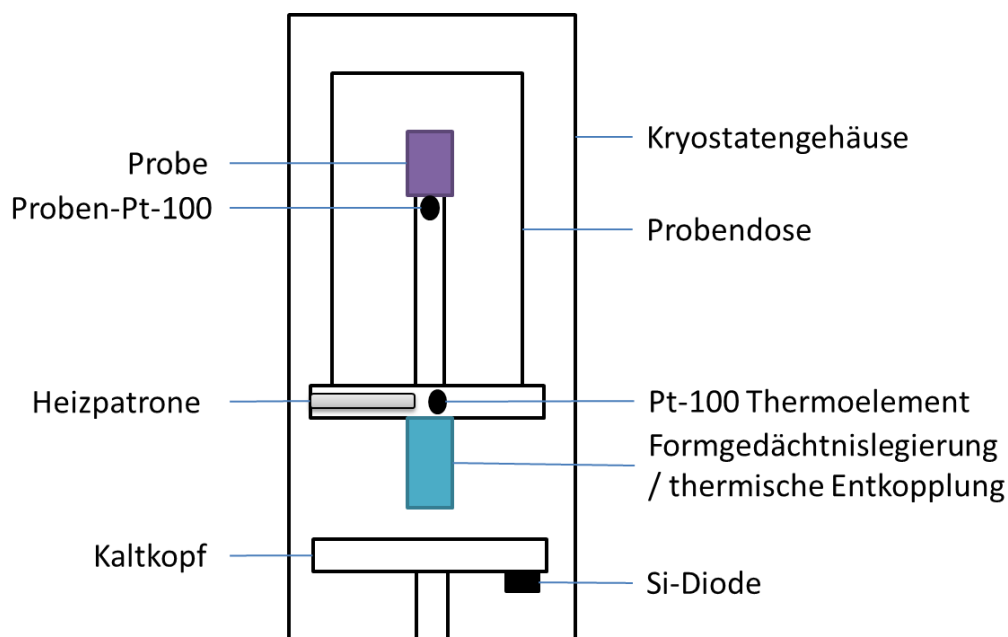


Abbildung 3.2.12 Der Goniometerkopf mit Probenstab und Probe. Mit dem Aufbau ist eine winkelige Übertragung Schnittebenen auf eine Kristallsäge möglich.



### **Closed-Cycle-Heiz-Kryostat (Kryo)**

Der innere Aufbau des Kryo ist in Abbildung 3.2.13 grob skizziert. Das Kryostatengehäuse besteht aus Aluminium, ein Material, mit einem geringen Absorptionskoeffizienten für  $\gamma$ -Strahlung. Darin befinden sich ein Kaltkopf und darüber eine beheizbare Platte, auf der die Probe angebracht wird. Um die Wärmeleitung zu minimieren, muss der Kryostat mittels Turbopumpe evakuiert werden. Zur Erzeugung des benötigten Vorvakuums ist zusätzlich eine Drehschieberpumpe vorgeschaltet. Heizplatte und Kaltkopf sind thermisch über eine Formgedächtnislegierung automatisch entkoppelt, um den Kaltkopf beim Heizen von Proben vor Überhitzungsschäden zu schützen. Dem Kaltkopf wird durch zyklische Expansion von Helium über einen Wärmetauscher im Kompressor die Wärme entzogen. Die Kaltkopf-Temperatur wird über eine Si-Diode überwacht. Die Heizplatte wird über eine mit einem Pt-100 gesteuerte Heizpatrone temperiert. Direkt an der Probe befindet sich ein weiteres Pt-100 zur Überwachung der Temperatur am Probenort. Alle Temperaturen werden mit einem schnellen Regler gesteuert bzw. überwacht.



**Abbildung 3.2.13** Skizze des inneren Aufbaus des Closed-Cycle-Heiz-Kryostaten.

In Abbildung 3.2.14 ist das in dieser Arbeit verwendete  $\gamma$ -Diffraktometer mit dem auf dem Proben-tisch aufgebauten Heiz-Kryostaten dargestellt.



Abbildung 3.2.14  $\gamma$ -Diffraktometer mit Kryostataufbau auf dem Omegatisch.

### 3.2.2.3 Messstrategie

Anhand der Hauptstrukturreflexe 002 und 200 wird der Kristall in der  $(h0l)$ -Ebene zum anschließenden Sägen ausgerichtet. Dabei wird mit Hilfe der beiden Diffraktometer-Wiegen die Verkipfung der  $(h0l)$ -Ebene bestimmt, die anschließend auf die Goniometerkopfwiegen übertragen wird. Um ein Diffraktogramm eines Reflexes zu erhalten, wird ein  $\omega$ -Scan (Rocking-Kurve) durchgeführt. Die Probe wird bei einem konstanten Streuwinkel  $\theta$  gedreht und dabei die Intensität als Funktion des  $\omega$ -Winkels gemessen.

Für Messungen der Modulation und deren Variation werden Inc1 bei  $2\ 0\ 4/3-\delta$  und Inc3 bei  $2\ 0\ 3\delta$  bestimmt. Diese werden nicht als Rocking Kurven gemessen, sondern als  $[00l]$ -Scans, bei denen der  $\omega$ -Winkel und der Detektorwinkel gleichzeitig variiert werden.

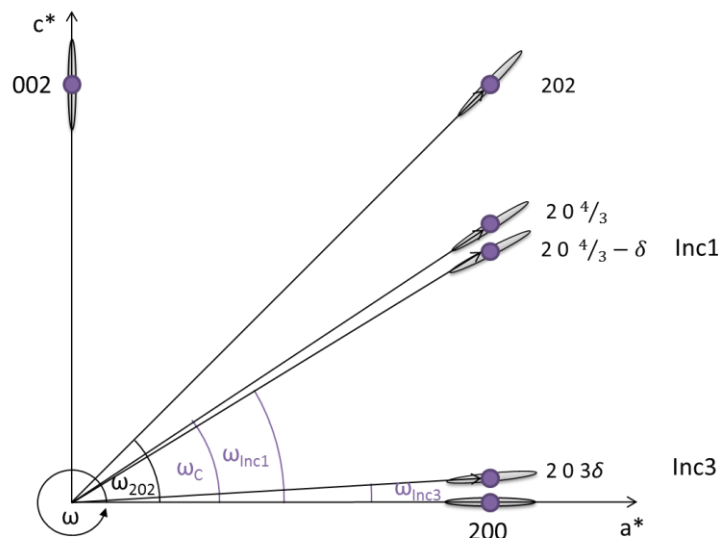
Zur Justierung wird der 200-Reflex als Nullpunkt verwendet. Auch für diese Messungen ist eine Ausrichtung der  $(h0l)$ -Ebene erforderlich. Die Gitterparameter verändern sich in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei höheren Temperaturen werden  $a$  und  $c$  größer, dementsprechend werden die reziproken Gittervektoren  $a^*$  und  $c^*$  kleiner. Da die longitudinale Auflösung zu schlecht ist um die temperaturabhängige Veränderung von  $a^*$  zu messen, kann die temperaturabhängige Variation des 200-Reflexes vernachlässigt werden. Alle Messungen werden bei einem nominalen Gitterparameter  $c = 0.892\text{ nm}$  durchgeführt, an dieser Stelle hat  $l_{\text{nominal}}$  den Miller'schen Index 2. Die thermische Ausdehnung des Gitterparameters in  $c$ -Richtung wird durch die Messung der  $l_{\text{gemessen}}$  Position des 202-Reflexes korrigiert, da  $l_{\text{gemessen}}$  durch die Messung bei konstantem Gitterparameter um  $\xi$  von der nominalen Position abweicht. Damit ist die neue Position des Reflexes bei  $2\ 0\ 2+\xi$ , diese muss zur Kor-

rektur für den gemessenen Satelliten erster Ordnung  $l_{204/3+\xi}$  stets mit gemessen werden. Daraus ergibt sich nach

$$l_{Inc1} = l_{204/3+\xi} \cdot \frac{l_{nominal}}{l_{gemessen}} \quad (3.14)$$

der exakte Wert für die  $l$ -Komponente des Satelliten erster Ordnung  $l_{Inc1}$ .

Die  $(h0l)$ -Ebene ist in Abbildung 3.2.15 skizziert und verdeutlicht den Zusammenhang der verschiedenen Reflexe zueinander. Dargestellt sind alle für diese Arbeit relevanten Reflexe, also die Hauptstrukturreflexe 200, 002 und 202, der kommensurable Satellit bei  $204/3$ , die inkommensurablen Satelliten Inc1 bei  $204/3-\delta$  und Inc3 bei  $203\delta$  und die zugehörigen  $\omega$ -Winkel.



**Abbildung 3.2.15** Skizze der  $(h0l)$ -Ebene zur Verdeutlichung des Zusammenhanges der verschiedenen Reflexe zueinander. Dargestellt sind die Hauptstrukturreflexe 200, 002 und 202 welche zur Referenzierung nötig sind, der Kommenurable Satellit bei  $204/3$ , die Inkommensurablen Satelliten Inc1 bei  $204/3-\delta$  und Inc3 bei  $203\delta$  und die zugehörigen  $\omega$ -Winkel.

Auch aus dem Satelliten dritter Ordnung kann  $\delta$  nach  $l_{Inc3} = 3\delta$  bestimmt werden. Trotz seiner Nähe zum Hauptstrukturreflex lässt sich dieser, aufgrund der guten transversalen Auflösung und der Schärfe des 200-Reflexes, resultierend aus der geringen Mosaizität des in dieser Arbeit verwendeten Kristalles, prinzipiell genauer bestimmen als Inc1. Dieser Reflex ist sehr schwach, seine Intensität entspricht ca. 1 % von der des Satelliten erster Ordnung, weshalb eine relativ lange Zählzeit benötigt wird. Aus der schwachen Intensität und der langen Zählzeit resultiert ein schlechteres Signal/ Rausch-Verhältnis. Dieser Reflex ist allerdings nur in einem geringen Temperaturbereich zu erkennen. Die Intensität des Satelliten dritter Ordnung sinkt mit steigender Temperatur, da er aus der sich ausbildenden Rechteckmodulation resultiert. Daher ist er erst nahe der Lock-in-Umwandlung eindeutig zu messen. Mit sinkender Temperatur steigt zwar seine Intensität an, er verschiebt sich aber auch immer mehr in Richtung Hauptstrukturreflex, sodass er schon kurz nach der Lock-in-Umwandlung unter den Ausläufern des 200-Reflexes verschwindet.

### 3.2.3 Flüssigszintillationsspektroskopie

Als Standardmethode zur Konzentrationsbestimmung für Kalium und Rubidium wird gewöhnlich ICP-OES verwendet. Da diese Methode für diese Arbeit nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung stand, wurde als interessante Alternativmethode die Bestimmung über das natürliche Isotopenverhältnis gewählt. Dafür wurde das in unserem Arbeitskreis zur Verfügung stehende ultra low level liquid scintillation spectrometer (1220 Quantulus<sup>TM</sup>) von Perkin Elmer verwendet.

Die Nachweismöglichkeiten im ultra low level Bereich verdankt das Messgerät der hervorragenden Unterdrückung von Untergrundsignalen (bis zu 0.5 Bq/L (PerkinElmer)) durch eine aktive und passive Abschirmung. Die passive Abschirmung besteht aus einer Ummantelung aus Blei, Cadmium und Kupfer. Die aktive Abschirmung beinhaltet eine anti-Koinzidenzmessung und eine statistische Korrektur der Chemielumineszenz. Unter anti-Koinzidenzmessung versteht man die gleichzeitige Messung von Probe (**2** in Abbildung 3.2.16) und Umgebungsstrahlung in einem Tank mit Szintillatorflüssigkeit, welcher die Probe umgibt (**1** in Abbildung 3.2.16). Sollten gleichzeitig in PMT (photo multiplier tube) **1** und **2** Signale auftreten, so handelt es sich wahrscheinlich um Umgebungsstrahlung und das Signal wird nicht weitergeleitet.

Der Quantulus 1220 kann für  $\beta$ -Strahlung einen Energiebereich von 1 – 2000 keV (PerkinElmer) abdecken. Dieser Energiebereich wird in 1024 Energiekanäle aufgeteilt. Die Messergebnisse werden als Impulshöhenspektren in den verschiedenen Energiekanälen dargestellt. Aufgrund der guten Energieauflösung ist die Methode auch geeignet, um überlagernde Impulshöhenspektren (Abbildung 3.2.17) verschiedener Elemente nachzuweisen.

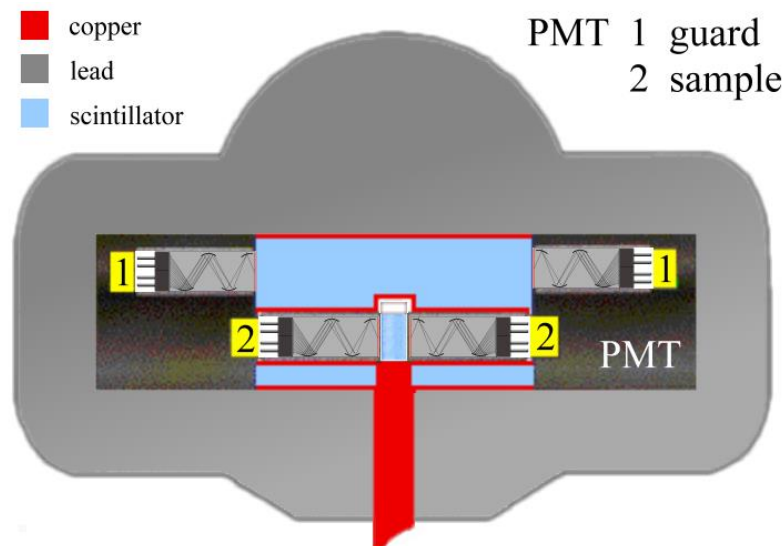


Abbildung 3.2.16 Schematische Darstellung der Quantulus Messkammer nach dem Handbuch von Perkin Elmer. 1 ist die Umgebungsmessung aus reiner Szintillatorflüssigkeit und 2 die Messung der Probensignale.

### Isotope

Sowohl das Radioisotop des  $^{40}\text{K}$ , als auch  $^{87}\text{Rb}$  emittieren  $\beta$ -Strahlung.  $^{40}\text{K}$  tritt zu 0.012 Atom% im natürlichen Kalium auf und hat eine Halbwertszeit (HWZ) von  $1.28 \cdot 10^9$  Jahren. Es kommt mit einer Wahrscheinlichkeit von 89.3 % zu einem  $\beta$ -Zerfall (Gleichung 3.15) mit einer Zerfallsenergie von 1.31 MeV. Daraus ergibt sich eine spezifische Aktivität  $1.24 \cdot 10^3$  Bq/mol.



Das Radioisotop  $^{87}\text{Rb}$  ist zu 27.84 Atom% im natürlichen Rb enthalten. Es tritt mit nahezu 100 % ein  $\beta$ -Zerfall (Gleichung 3.16) mit einer Zerfallsenergie von 0.25 MeV auf. Seine HWZ beträgt  $4.97 \cdot 10^{10}$  Jahre und die spezifische Aktivität  $7.83 \cdot 10^4$  Bq/mol.



Wegen der hohen spezifischen Aktivität von  $^{87}\text{Rb}$  im Vergleich zu  $^{40}\text{K}$  erhält man auch bei geringeren Einwaagen ein recht starkes Signal. (Abbildung 3.2.17) Diese Tatsache kommt den hier analysierten, kaliumreichen Kristallen sehr entgegen.

### Durchführung

Die Probe wird in 1 ml bidest. gelöst und mit 8 ml Szintillatorlösung (ULTIMA Gold™ uLLT) versetzt. Die von der Probe emittierte  $\beta$ -Strahlung wechselwirkt mit dem Szintillator, dabei werden Photonen erzeugt, welche auf zwei Photomultiplier treffen (Abbildung 3.2.16), Elektronen erzeugen, diese werden dann vervielfältigt und anschließend detektiert. Die genaue Durchführung der Methode ist in (A. Schober 2010) beschrieben, hierbei wurden auch die Eignung des Szintillatorcocktails und Quench-Effekte untersucht.

Zur Konzentrationsbestimmung werden Kalibrierreihen für Kalium und Rubidium aus den reinen Ausgangssubstanzen der Kristallzucht (Kapitel 3.1)  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  und  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , erstellt. Die entstehenden Impulshöhenspektren sind einmal beispielhaft in Abbildung 3.2.17 dargestellt. In rot ist das Spektrum umgerechnet von 100 mg K zu sehen und in blau das von 4 mg Rb. Es ist deutlich zu erkennen, dass Rb eine weitaus höhere Intensität besitzt als K. Zusätzlich ist in schwarz einmal beispielhaft eine Probe eines Rb dotierten  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  Kristalls abgebildet.

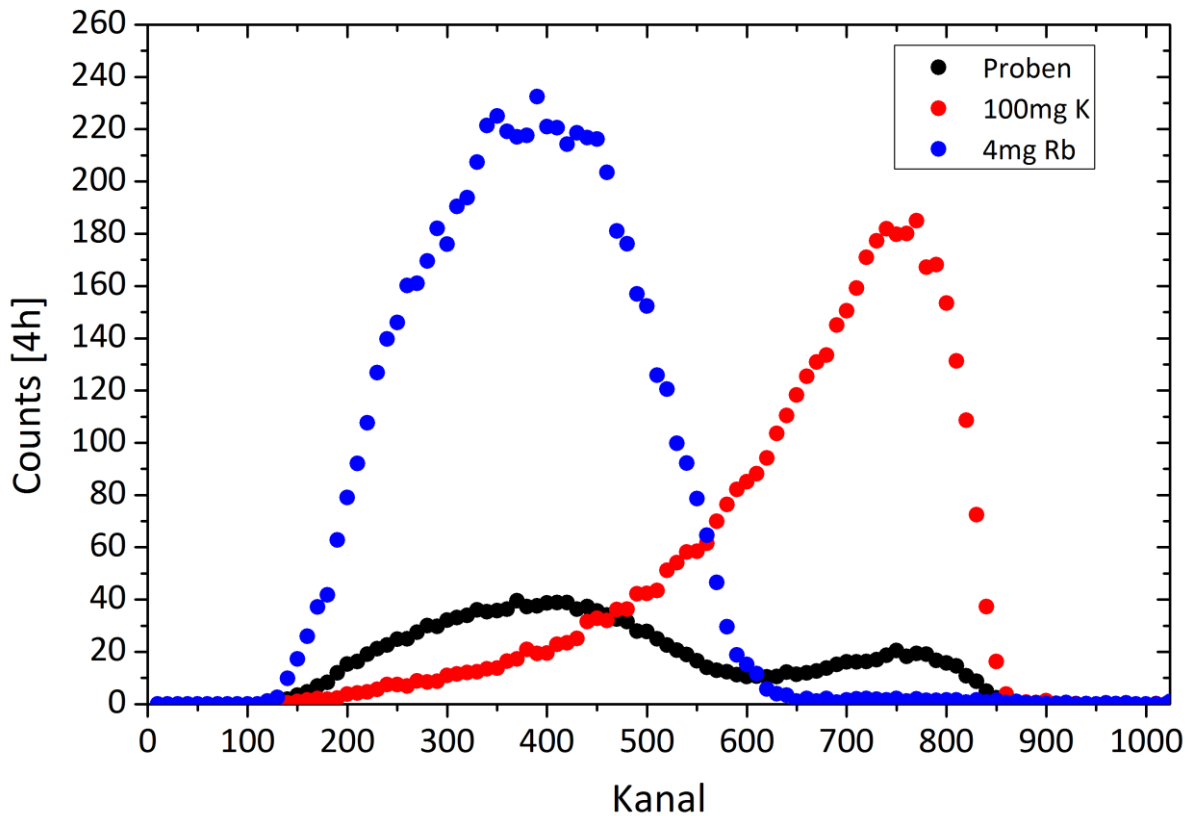


Abbildung 3.2.17 Beispielhafte Darstellung eines reinen  $^{40}\text{K}$ -Signals, eines reinen  $^{87}\text{Rb}$ -Signal und eines Mischsignals einer Probe. Zu erkennen ist, dass sich die Signale zwar sehr gut trennen lassen, aber dennoch das  $^{87}\text{Rb}$ -Signal vom  $^{40}\text{K}$ -Signal überlagert wird.

Die Rb-Konzentration wird aus dem Integral der Fläche unter den Kanälen 100-600 bestimmt, während für die K-Konzentration die Impulse aus den Kanälen 630-850 integriert werden. Wie in Abbildung 3.2.17 zu sehen ist, überlagern sich die Spektren von Kalium und Rubidium in den Kanälen 100-600. Daher wird aus der Kalibrierreihe für Kalium das Impulsverhältnis zwischen K in den Kanälen 100-600 und 630-850 bestimmt. Aus diesem Verhältnis werden die in der Probe (schwarz) enthaltenen K-Impulse in Kanal 100-600 berechnet und von dem Flächenintegral aus den Rb-Impulsen abgezogen. Aus dieser Differenz wird dann über die Kalibrierreihe die Rb-Konzentration berechnet. Diese Kalibrierreihe ist in Abbildung 3.2.18 dargestellt. Aufgetragen ist die eingewogene Rb-Menge gegen das Flächenintegral der Kanäle 100-600 in cpm (counts per minute). Die in der Rb-Kalibrierreihe dargestellten Fehlerbalken resultieren aus der Zählstatistik und zeigen nur die Genauigkeit der Reinstanzbestimmung an. Für den Fehler der Konzentration im Mischsystem addieren sich die Fehler der einzelnen Kalibrierungen. Zusätzlich kommen noch thermische Schwankungen als Fehlerquelle hinzu, sodass der Rubidium-Gehalt mit einem relativen Fehler von 5 % bestimmt werden kann. Das bedeutet für einen Kristall mit einem mittleren Rb-Gehalt von 4.5 %, einen Fehler von  $\pm 0.2$  %. Für die in dieser Arbeit benötigten Zwecke ist der Rb-Gehalt damit ausreichend genau bestimmt.

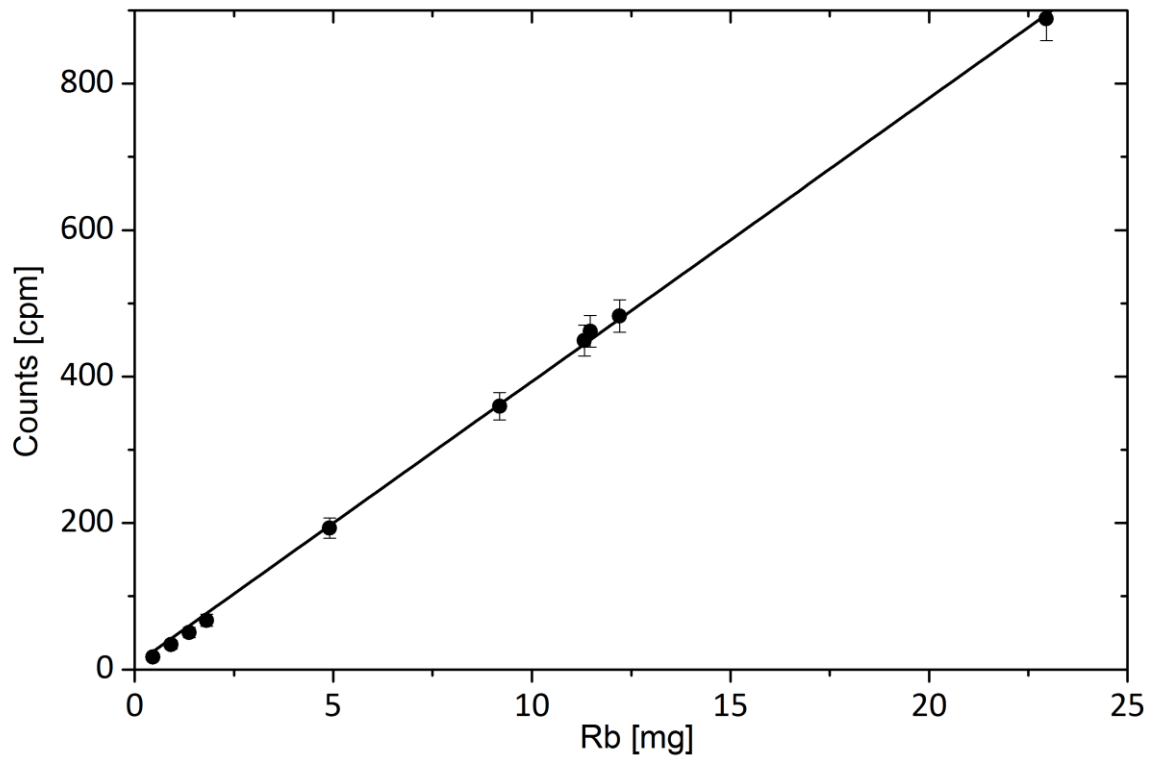


Abbildung 3.2.18 Rubidium –Kalibrierreihe aus dem Integral der Fläche unter den Kanälen 100-600.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit befasst sich mit der Visualisierung ferroelektrischer Nanodomänen an Oberflächen. Der Nachweis für das Vorhandensein der Domänen, nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur, ist in einer früheren Arbeit (Behrendt 2016) im Bulk bereits nachgewiesen worden. Kapitel 4.1 zeigt die Ergebnisse der Kontakt und Nichtkontakt Oberflächenmessungen mit AFM auf der (010)-Fläche und den Vergleich mit einer Literaturstelle. Anschließend werden die ersten Ergebnisse der PFM-Messungen auf der (100)-Fläche dargestellt. In Kapitel 4.2 werden die Ergebnisse der  $\gamma$ -Diffraktionsmessungen des für die PFM Messungen verwendeten Kristalls mit  $4.5 \% \pm 0.2 \% \text{ Rb}$  und ein Vergleich mit zwei anderen Konzentrationen dargestellt. Das letzte Kapitel 4.3 vertieft den Vergleich zwischen Oberflächen PFM-Messungen und Bulk-Messungen mit  $\gamma$ -Diffraktion, welcher in Kapitel 4.1 zunächst nur kurz angedeutet wird. Da es sich um ein metastabiles System handelt, konnten in dieser Arbeit auch Umwandlungsprozesse charakterisiert werden. Dazu wurden zeitabhängige Messungen durchgeführt, wobei Bildung und Wachstum topologischer Defekte, aus der Oberflächenladungsdichte, auf der (100)-Fläche zu beobachten waren. Der Verlauf dieser Umwandlungsprozesse ist auf zwei Kinetiken zurückzuführen, Keimbildung und Keimwachstum. Beide Kinetiken laufen Zeitgleich ab, aber mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

### 4.1 Oberflächenmessungen mit AFM und PFM

Bei dem gewählten Modellsystem  $(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnCl}_4$  ist die polare Achse [100], daher ist die Oberflächenladungsdichte der zu untersuchenden ferroelektrischen Nanodomänen auf der (100)-Oberfläche zu finden. In der Literatur (Kim et al. 1998) wird beschrieben, dass ferroelektrische Domänen, resultierend aus dem off-diagonalen Piezoeffekt, ebenfalls auf der (010)-Fläche darstellbar seien. Daher wurden im Folgenden beide Flächen mittels PFM untersucht. Zusätzlich werden Vergleichsweise die Ergebnisse der Nichtkontakt-Messungen an der (010)-Fläche gezeigt.

#### 4.1.1 $(\text{K}_{0.96}\text{Rb}_{0.04})_2\text{ZnCl}_4$ - (010)-Fläche

Die (010)-Fläche des Systems wurde an verschiedenen Proben, mit unterschiedlichen Rb-Konzentrationen sowohl im Nichtkontakt (nc) (Abbildung 4.1.1) als auch im Kontakt (c) Modus (Abbildung 4.1.3) gescannt. Da es sich um eine Spaltebene handelt, ist die Oberfläche sehr glatt. Hierdurch ist es möglich, großflächige Scans durchzuführen, im beschriebenen Fall bis  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ . Ein Scan der (010)-Oberfläche im nc-Modus ist in Abbildung 4.1.1 dargestellt. Die Scanrichtung ist die kristallographische [100]-Achse. Wie für diese Fläche typisch, ist eine Mäanderstruktur zu erkennen. Die verschiedenen Blautöne zeigen drei Ebenen an. Je höher eine Ebene liegt, desto heller ist die



Fläche dargestellt. Der Höhenunterschied zwischen den verschiedenen Bereichen im Scan beträgt stets nahezu  $\frac{1}{2}$  oder einen Gitterparameter in  $b$  ( $b=1.24$  nm). Um dies zu demonstrieren, wurde ein Schnitt durch den Scan entlang der kristallographischen  $[100]$ -Achse gelegt (weiße Linie in Abbildung 4.1.1) und das Höhenprofil in Abbildung 4.1.2 graphisch aufgetragen. Die horizontalen roten Linien in dieser Abbildung dienen ausschließlich zur visuellen Untermauerung der verglichenen Höhenunterschiede. Die blaue Linie markiert eine schräge Spalttrichtung wie sie in fast allen Scans dieser Fläche zu finden ist. Abbildung 4.1.3 zeigt einen  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  Scan der (010)-Oberfläche im c-Modus. Auch hier beträgt der Höhenunterschied stets ca.  $\frac{1}{2}$  oder einen Gitterparameter, dies wird im Höhenprofil (Abbildung 4.1.5) in deutlich. Es wurden zwei Scans nacheinander an derselben Stelle durchgeführt. Der erste Scan wurde ohne Anlegen irgendeiner Spannung als Referenz aufgenommen, um eventuelle strukturelle Änderungen durch das Anlegen von Gleich- bzw. Wechsellspannungen im zweiten Scan, besser erkennen zu können. Bei Abbildung 4.1.3 handelt es sich um den zweiten Scan an dieser Stelle. Da es keinerlei Veränderungen in der Struktur gab, wird an dieser Stelle darauf verzichtet, den ersten Scan abzubilden. Die schräge Kante auf der rechten Seite in Abbildung 4.1.3 entstand aus dem Abrieb bei dem ersten Scan an dieser Stelle und resultiert aus der thermischen Drift der Proben (vgl. Kapitel 3.2.1.2 PFM- Positionierungsungenauigkeit durch thermische Drift). Bei Abbildung 4.1.4 handelt es sich um die zugehörige PFM-Karte zu Abbildung 4.1.3. An der Stelle des Farbwechsels (bei ca. 870 nm) wurde der Funktionsgenerator mit  $\pm 10$  V eingeschaltet. Es ist keinerlei PFM-Aktivität zu erkennen. Abbildung 4.1.5 zeigt das Höhenprofil an der mit einer weißen Linie gekennzeichneten Stelle in Abbildung 4.1.3. Auch hier dienen die horizontalen roten Linien lediglich zur visuellen Untermauerung der verglichenen Höhenunterschiede und die blauen Linien markieren eine schräge Spalttrichtung.

Alle durchgeführten Scans von (010)-Oberflächen zeigen im c- und nc-Modus die gleiche Mäanderstruktur, wie in Abbildung 4.1.1 und Abbildung 4.1.3 verdeutlicht wird. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass es sich um eine reale topographische Struktur handelt und nicht etwa um Oberflächenladungen.

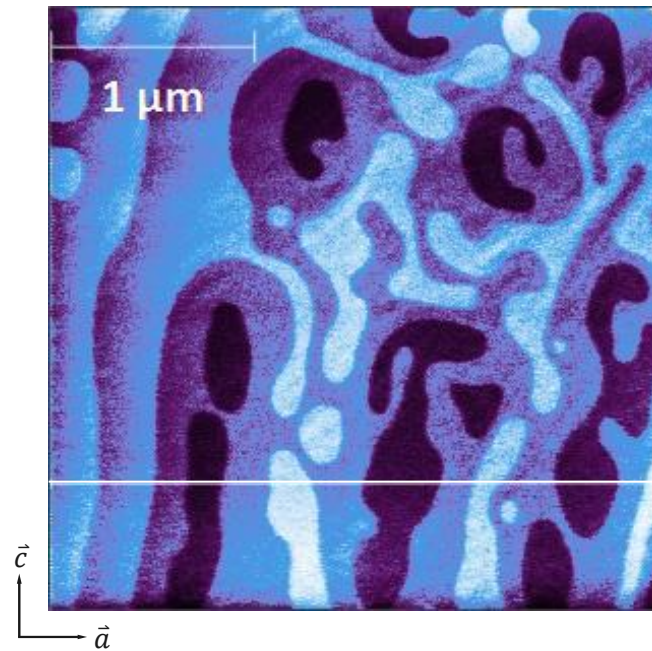


Abbildung 4.1.1  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  Scan der (010)-Oberfläche im nc-Modus. Die Scanrichtung ist entlang der kristallographischen [100]-Achse. Die weiße Linie im unteren Drittel des Scans entlang der kristallographischen [100]-Achse deutet die Schnittlinie an, aus der der Graph in Abbildung 4.1.2 entstand.

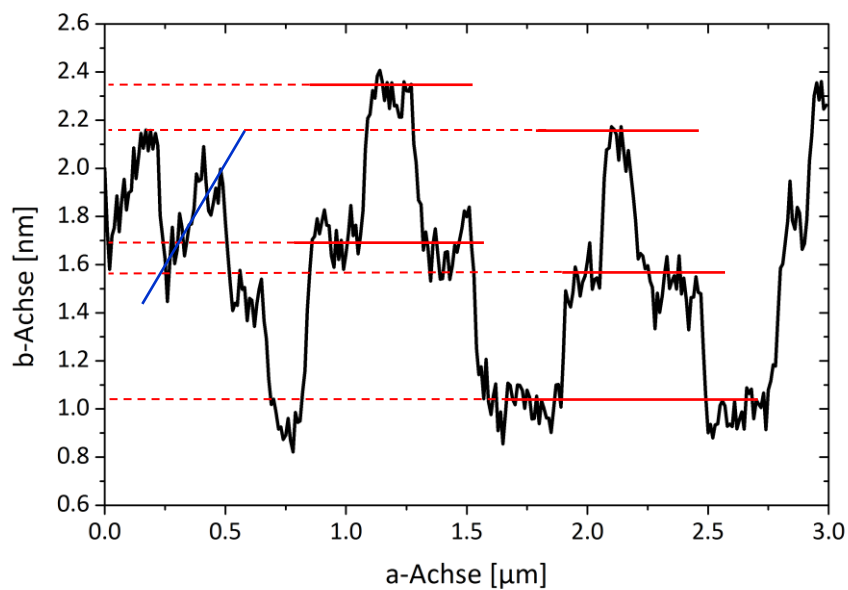


Abbildung 4.1.2 zeigt ein Höhenprofil an der Schnittlinie in Abbildung 4.1.1. Der Höhenunterschied (verdeutlicht durch rote Linien) beträgt ca.  $\frac{1}{2}$  oder einen Gitterparameter ( $b=1.24 \text{ nm}$ ). Die blauen Linien markieren eine schräge Spaltrichtung.

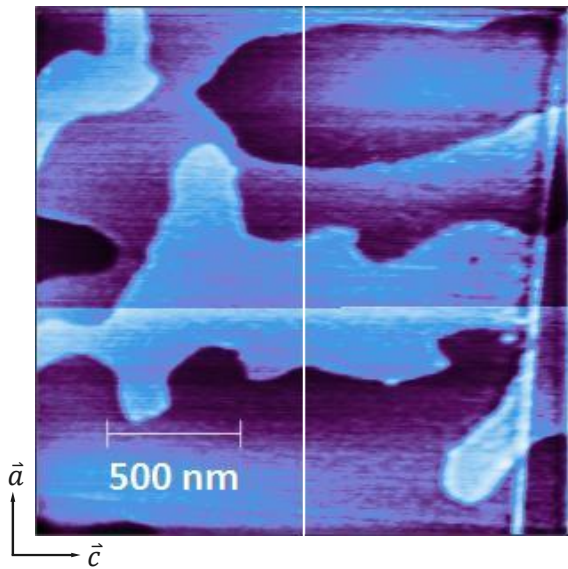


Abbildung 4.1.3  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  Scan der (010)-Oberfläche eines  $(\text{K}_{0.95}\text{Rb}_{0.05})_2\text{ZnCl}_4$  im c-Modus. Die Scanrichtung ist entlang der kristallographischen [001]-Achse. Die weiße Linie in der Mitte des Scans entlang der kristallographischen [100]-Achse deutet die Schnittlinie an, aus der der Graph in Abbildung 4.1.5 entstand.

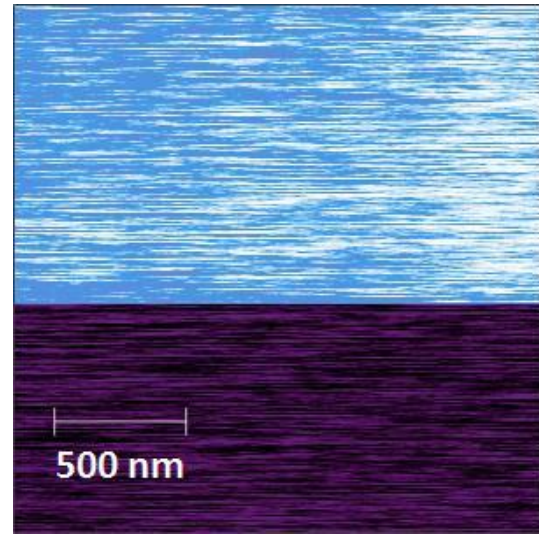


Abbildung 4.1.4 PFM-Karte Abbildung 4.1.3. An der Stelle des Farbwechsels (bei ca. 870 nm) wurde der Funktionsgenerator mit  $\pm 10 \text{ V}$  eingeschaltet.

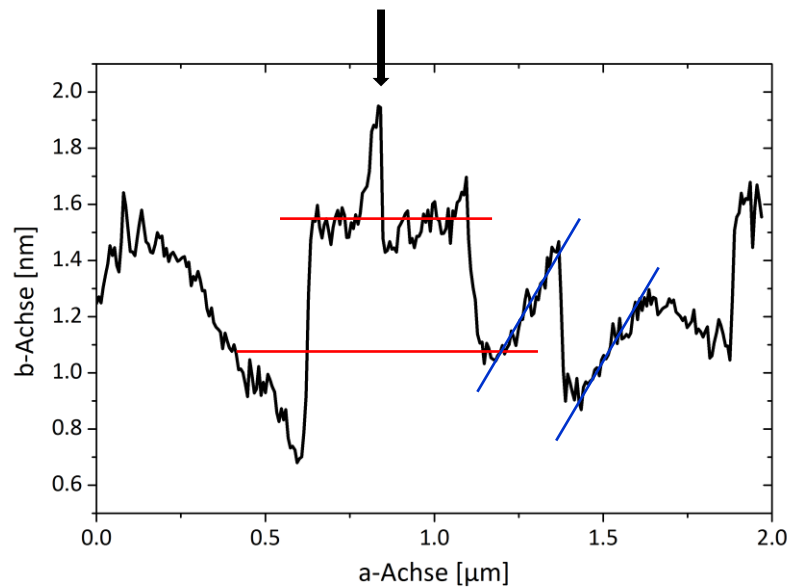


Abbildung 4.1.5 Höhenprofil an der Schnittlinie in Abbildung 4.1.3. Der Höhenunterschied beträgt ca.  $\frac{1}{2}$  oder einen Gitterparameter des Gitterparameters  $b$  ( $b=1.24 \text{ nm}$ ). Die blauen Linien markieren die schräge Spaltrichtung aus Abbildung 4.1.6.

Abbildung 4.1.6 zeigt die Gitterstruktur von  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  zur Verdeutlichung der Spaltebenen in  $b$ -Richtung bei  $\frac{1}{2}b$  und  $b$ . Die schräge Spaltrichtung wird erst deutlich, wenn man die Projektion aus dem  $b(a)$ -Profil (Abbildung 4.1.6a) leicht um die  $b$ -Achse dreht, wie es in Abbildung 4.1.3b verdeutlicht durch die blaue Linie zu sehen ist.

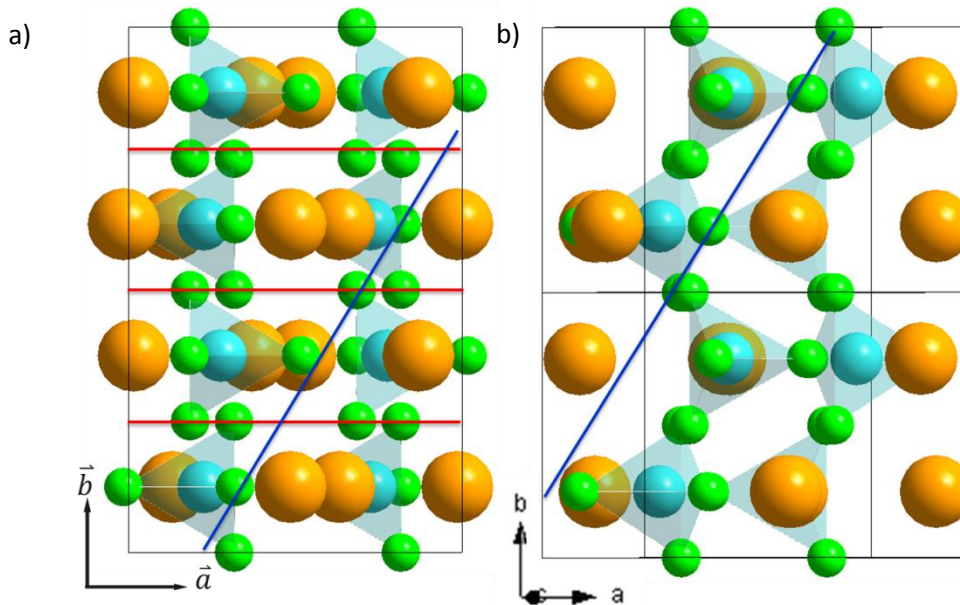


Abbildung 4.1.6 Gitterstruktur  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ . Orange ist Rubidium (Kalium), Blau Zink und Grün Chlor. Auf der linken Seite a) ist eine  $b(a)$ -Projektion zu sehen, auf der rechten Seite b) wurde das Profil um die  $b$ -Achse gedreht.

Sowohl die geraden Spaltrichtungen (rote Linien) als auch die Schrägen (blaue Linien) lassen sich über die Gitterstruktur in Abbildung 4.1.6 verdeutlichen. Dies unterstreicht, dass es sich bei den dargestellten Strukturen in Abbildung 4.1.1 und Abbildung 4.1.3 um Resultate des Spaltvorgangs handelt.

Während des Scans aus Abbildung 4.1.3 wurde an verschiedenen Stellen der Proben, unterschiedlich hohe Gleichspannung angelegt, genau wie es auch bei TGS in Kapitel 3.2.1 durchgeführt wurde. Wie man in der Topographie und auch in dem zugehörigen PFM-Signal (Abbildung 4.1.4) deutlich erkennt, hat die Spannungsänderung keinen Einfluss auf die Struktur. Lediglich das Anlegen der Wechselspannung von  $\pm 10$  V ist in der Topographie durch eine leichte Verzerrung und im PFM-Signal durch ein anheben der Basislinie zu erkennen. Auch kann man im Höhenprofil (Abbildung 4.1.5) an dieser Stelle einen Peak erkennen, welcher durch einen Pfeil gekennzeichnet ist. Im Vergleich dazu, wurde bei den Untersuchungen an TGS eine Veränderung der Domänen durch Anlegen von Spannung demonstriert. Dies sollte also auch bei der Mäanderstruktur geschehen, wenn es sich um ferroelektrische Domänen handelt. Es zeigt aber keine der Abbildungen eine Veränderung der Mäanderstruktur bzw. überhaupt ein Piezosignal. Bei Kim et al. (Kim et al. 1998) wurden AFM Messungen im Kontakt-Modus durchgeführt, vergleichbar mit den Messungen in dieser Arbeit, nur ohne die zugehörige PFM-Messung. Die bei Kim et al. gezeigte Mäanderstruktur wird dabei als off-diagonaler Piezoeffekt interpretiert. Als off-diagonaler Piezoeffekt wird eine Deformation senkrecht zur polaren Achse bezeichnet. Ähnliche Strukturen wie in der Literatur konnten in dieser Arbeit in den Topographiesignalen reproduziert werden. Zusätzlich wurden in der hier vorgelegten Arbeit PFM-Messungen durchgeführt, welche keine Signale zeigten. Ein Piezoeffekt, der so stark ist, dass er in der Topographie sichtbar ist, sollte auch im PFM-Signal zu erkennen sein. Daher darf angezweifelt werden, dass es sich um einen off-diagonalen Piezoeffekt handelt. Es ist aufgrund der Gitterstruktur des Systems wahrscheinlicher, dass es sich um einen Spalteffekt handelt, der aus der Probenpräparation resultiert. In der Struktur (Abbildung 4.1.6) ist zu erkennen, dass es leicht möglich ist, die Elementarzelle bei  $\frac{1}{2}b$  zu spalten (rote Linie in Abbildung 4.1.6). Weiterhin lassen sich über die Struktur auch die schrägen Spaltflächen

(blaue Linien), welche sowohl in nc- (Abbildung 4.1.2) als auch im c-Modus (Abbildung 4.1.3) zu sehen sind, erklären.

#### 4.1.2 $(\text{K}_{0.96}\text{Rb}_{0.04})_2\text{ZnCl}_4$ - (100)-Fläche

Die erste Darstellung von Domänen in der Größenordnung von ca. 10 nm auf einer polaren (100)-Oberfläche ist in Abbildung 4.1.7a dargestellt. Es handelt sich um ein typisches Beispiel für eine Karte der PFM-Signale von frisch ausgelagerten Proben (hier bei 368 K). In Abbildung 4.1.7b ist das zugehörige topografische Profil gezeigt. Die Scanfläche beträgt  $250 \times 250 \text{ nm}^2$ . Das PFM-Signal (Abbildung 4.1.7a) zeigt eine Domänenstruktur mit einer Modulationsrichtung entlang [001]. Die parallelen Domänen sind nahezu gleich breit und verlaufen entlang [010]. Ihre Domänenbreite beträgt  $d_{\text{PFM}} = 18 \pm 2 \text{ nm}$ , bestimmt durch direkte grafische Auswertung und unter Verwendung der Fourier-Analyse. Dieses Ergebnis steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Daten der hochauflösenden  $\gamma$ -Diffraktion ( $16.5 \pm 1 \text{ nm}$ ) wie sie in Kapitel 4.2 gezeigt werden. Ähnliche PFM-Muster finden sich an verschiedenen Stellen der Probenoberfläche, was die Konsistenz zwischen lokaler Abbildung (PFM) im direkten Raum und globaler Charakterisierung (Beugung) im reziproken Raum widerspiegelt. Die PFM-Karte ist völlig unkorreliert mit dem topografischen Muster (Abbildung 4.1.7b). Auch der topografische Grat, welcher die einzige nennenswerte Erhöhung in dieser Topographie darstellt, hat keinen Einfluss auf das PFM-Signal. Er ist als hellerer Streifen im unteren Bereich des Scans in Abbildung 4.1.7b zu sehen. Noch deutlicher ist er im Höhenprofil (Abbildung 4.1.8b) bei ca. 40 nm zu erkennen. Der Linienschnitt des PFM-Signals (Abbildung 4.1.8a), welcher durch den weißen Balken in Abbildung 4.1.7a angedeutet ist, zeigt eine wohldefinierte Periodizität. Die Pfeile geben die unterschiedliche Polarisierung der Domänen wieder und die vertikalen Balken veranschaulichen die Positionen der Domänenwände und damit die Domänenbreite.



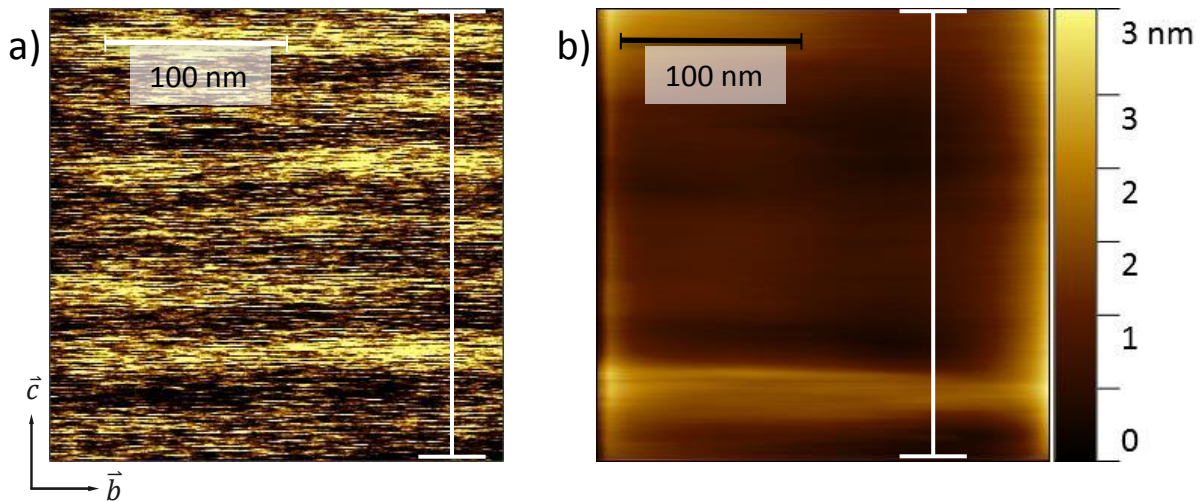


Abbildung 4.1.7 a) PFM-Karte eines  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans, der mit einer Geschwindigkeit von  $90 \text{ nm/s}$  entlang der kristallografischen  $[010]$ -Achse (horizontale Richtung) und einer Normalkraft von  $F_N = 6 \text{ nN}$  erhalten wurde. Der Scan entlang der kristallografischen  $b$ -Achse aufgenommen. Der Kristall hatte einen Rb-Gehalt von  $4.2 \%$ . b) zeigt die zugehörige Topographie.

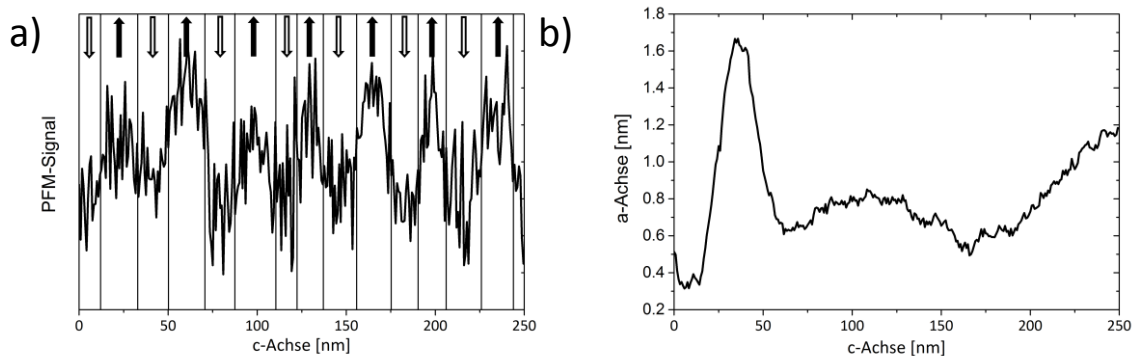


Abbildung 4.1.8 Linienschnitte durch die a) PFM-Karte und b) Topographie, an der durch den weißen Balken in Abbildung 4.1.7 gekennzeichneten Stelle. Es handelt sich hierbei um eine Mittelung über einen Bereich von  $40 \text{ nm}$ .

Um Messartefakte auszuschließen, wurden zusätzlich zu dem Scan entlang der kristallografischen  $b$ -Achse, einer in senkrechter Scanrichtung (Abbildung 4.1.9b), entlang der kristallografischen  $c$ -Achse, aufgenommen. Wie in Kapitel 3.2.1 bereits beschrieben, sind Scans parallel zur Cantileverachse ( $90^\circ$ , entlang  $c$ ) bevorzugt, da hierbei geringere Lateralkräfte auftreten, welche einen störenden Einfluss auf die Messungen haben können. Beim Vergleich der beiden Scanrichtungen ist deutlich zu sehen, dass die Periodizität invariant ist und die tatsächliche Domänenstruktur als realen physikalischen Effekt darstellt. (Für eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Scanrichtungen, wird in Abbildung 4.1.9a noch einmal Abbildung 4.1.7 dargestellt.) Die leichte Verkippung der Domänenstruktur für die Scanrichtung entlang  $c$  ( $0^\circ$ ) ist auf die thermische Drift der Probe zurückzuführen. Die beiden PFM-Karten aus Abbildung 4.1.9 zeigen, dass es bei frisch präparierten Proben durchaus möglich ist, mehrmals an der gleichen Stelle zu scannen und trotzdem aussagekräftige PFM-Signale zu erhalten. Dies ist bei Proben, welche über einen längeren Zeitraum im Vakuum gelagert wurden, aufgrund der Alterung der Probe nicht mehr möglich.

In den Graphen aus Abbildung 4.1.10 sind Linienschnitte aus den beiden PFM-Karten in Abbildung 4.1.9 dargestellt. Die Schnitte wurden jeweils entlang der Modulationsrichtung  $c$  gemacht. In beiden Graphen ist annähernd die gleiche, wohl definierte Periodizität zu erkennen. Einzig im Rauschen un-

terscheiden sie sich enorm. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei Abbildung 4.1.10a der Schnitt senkrecht und bei Abbildung 4.1.10b parallel zur Scanrichtung erfolgte. Die Abbildungen werden in Linien parallel zur Scanrichtung von unten nach oben aufgebaut, daher ist bei einer Mittelung über mehrere Scanlinien parallel zur Scanrichtung das Rauschen geringer als bei einer Mittelung senkrecht zu Scanrichtung. Für die Auswertung der Messergebnisse ist der Unterschied im Rauschen allerdings unerheblich, sodass hier auf eine genauere Fehlerbetrachtung verzichtet werden kann.

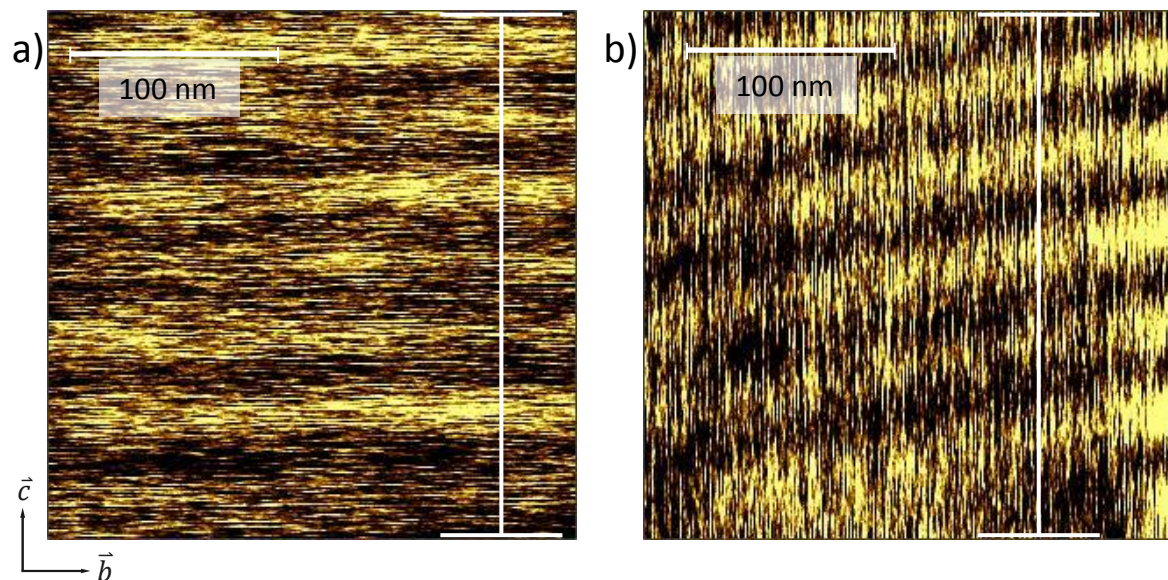


Abbildung 4.1.9 a) PFM-Karte eines  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans, der mit einer Geschwindigkeit von  $90 \text{ nm/s}$  entlang der kristallografischen  $b$ -Achse (horizontale Richtung) und einer Normalkraft von  $F_N = 6 \text{ nN}$  erhalten wurde. Der Kristall hatte einen Rb-Gehalt von  $4.2\%$ . b) PFM-Karte des zweiten Scans an der gleichen Stelle und mit den gleichen Scan-Einstellungen wie a) mit Ausnahme der Scanrichtung, diese verlief entlang der kristallografischen  $c$ -Achse. Diese ist hier entlang der kristallografischen  $c$ -Achse (vertikale Richtung).

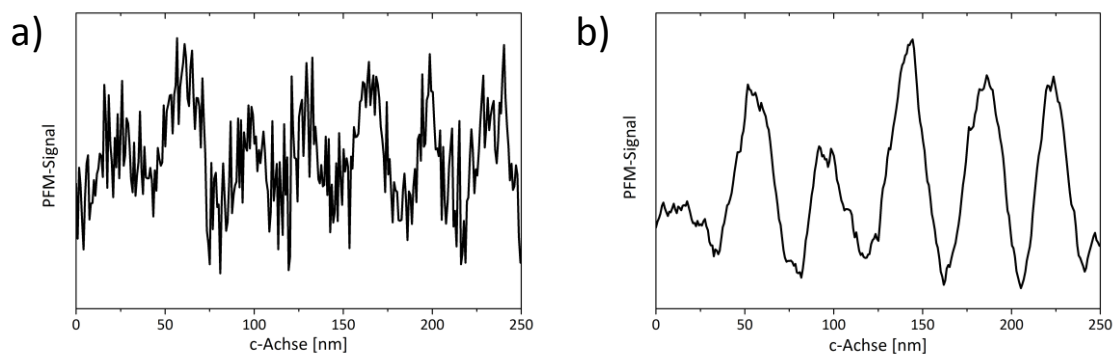


Abbildung 4.1.10 a) Linienschnitt durch die PFM-Karte, an der durch den weißen Balken in Abbildung 4.1.9a gekennzeichneten Stelle. b) Linienschnitt durch die PFM-Karte, an der durch den weißen Balken in Abbildung 4.1.9b gekennzeichneten Stelle. Es handelt sich in beiden Fällen hierbei um eine Mittelung über einen Bereich von  $40 \text{ nm}$ .

Der Mechanismus der Lock-in-Phasenumwandlung wurde vor einigen Jahren, mithilfe molekular-dynamischer Simulationen inkommensurabler Kristalle, von Parlinski untersucht (Parlinski 1987). Mit diesem Spin-Modell konnte die räumliche Entwicklung des Ordnungsparameters berechnet werden, eine der modellierten Kennlinie ist in Abbildung 4.1.12 dargestellt. Offensichtlich stimmen die PFM-Ergebnisse in Abbildung 4.1.11 gut mit den modellierten Daten überein. Damit konnten die theoretischen Vorhersagen erstmals durch selbstorganisierte Nanostrukturen experimentell bestätigt wer-

den. Obwohl die molekulardynamischen Simulationen für ein System mit einer 4-fachen Überstruktur mit anderem Wellenvektor durchgeführt wurden, lassen sich die Ergebnisse jedoch qualitativ übertragen.

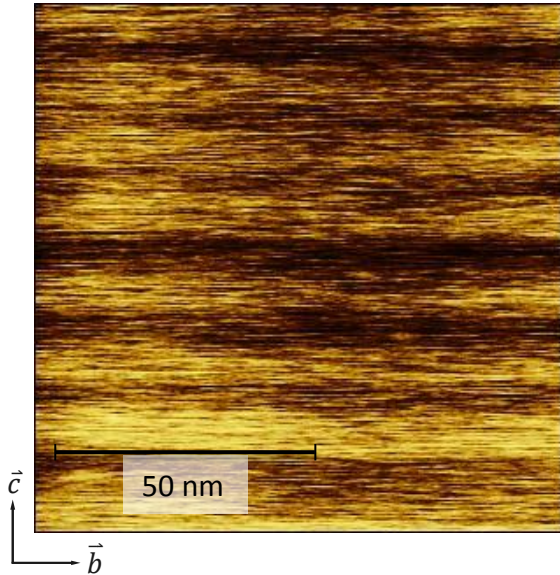


Abbildung 4.1.11 PFM-Karte eines  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  mit einer Scangeschwindigkeit von  $40 \text{ nm/s}$  und einer Normalkraft von  $9 \text{ nN}$ . (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

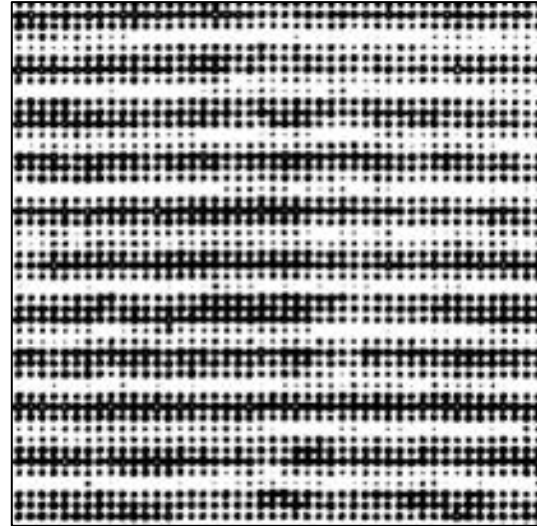


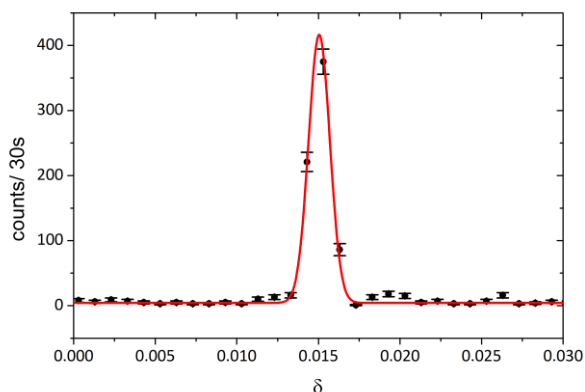
Abbildung 4.1.12 Ein Ausschnitt aus der molekulardynamischen Simulation von Parlinski (Parlinski 1987), es zeigt die räumliche Entwicklung des Ordnungsparameters.

In diesem Kapitel konnte erstmals der Beweis für die Richtigkeit der theoretischen Annahmen und der molekulardynamischen Simulationen von Parlinski erbracht werden. Alle möglichen Fehlerquellen, welche die Richtigkeit der hier erhobenen Daten anzweifeln könnten, wurden ausgeschlossen. Die Konsistenz der Daten wurde durch vergleichende Messungen von zwei senkrecht zueinander aufgenommenen Scanrichtungen überprüft. Damit konnte durch eine abbildende Methode im direkten Raum, die Oberflächenladungsdichtewelle visuell dargestellt und damit nachgewiesen werden.

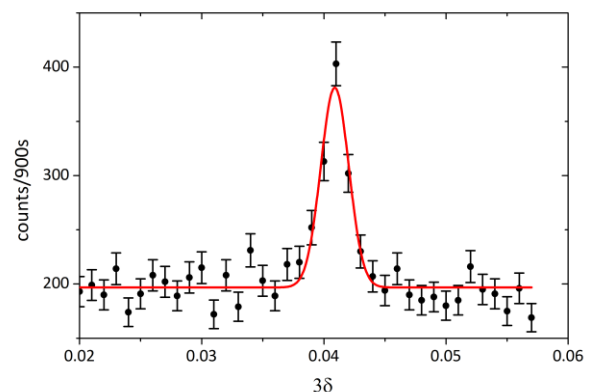


## 4.2 Volumenmessungen mit $\gamma$ -Diffraktion

In einer früheren Arbeit wurden die Domänenbreiten von abgeschreckten KRZC-Kristallen verschiedene Rb-Konzentrationen mittels  $\gamma$ -Diffraktometrie im Bulk bestimmt. Es wurde postuliert, dass die Domänenbreiten an der Oberfläche in der gleichen Größenordnung sein sollten. Da sich diese Annahme als richtig erwies und sich die Methode als geeignet für vergleichende Messungen zwischen Volumen und Oberfläche zeigte, wurde sie als Referenz für die an der Kristalloberfläche mittels PFM ermittelten Domänenbreiten aus Kapitel 4.1 verwendet. Dazu wurde der Misfitparameter  $\delta$  über die Messung der Satelliten erster und dritter Ordnung bestimmt. Der Misfitparameter  $\delta$  ist die Abweichung des Satelliten erster Ordnung von der kommensurablen Position (Kapitel 2.5.2). Die beiden Satelliten sind beispielhaft in Abbildung 4.2.1 und Abbildung 4.2.2 dargestellt. In den Abbildungen ist die Intensität des Reflexes bezogen auf die Zählzeit gegen den Misfitparameter  $\delta$  beziehungsweise  $3\delta$  aufgetragen. Hierbei handelt es sich um einen KRZC-Kristall mit 4.5 % Rb. Dieser wurde 8 Tage bei 401 K ausgelagert. Bei den  $\gamma$ -Messungen in Abbildung 4.2.1 und Abbildung 4.2.2 handelt es sich um  $[20\ell]$ -Scans mit einer Schrittweite von 0.001. Sie wurde ca. 1 Monat nach der Auslagerung durchgeführt. Aufgrund der Metastabilität des abgeschreckten Kristalls hatte die Verzögerung von einem Monat keinen Einfluss auf die Domänenstruktur im Volumen. Die Reflexe entsprechen im Wesentlichen der Geräteauflösung von  $0.03^\circ$ .



**Abbildung 4.2.1** Beispiel für einen Satelliten erster Ordnung ( $2\ 0\ 4/3-\delta$ ). Hier eines Kristalls mit 4.5 % Rb gemessen ca. 1 Monat nach der Auslagerung bei 401 K.



**Abbildung 4.2.2** Beispiel für den zu Abbildung 4.2.1 zugehörigen Satelliten dritter Ordnung ( $2\ 0\ 3\delta$ ). Die Intensität des Satelliten dritter Ordnung ist ca. 1 % von der des Satelliten erster Ordnung. Die Messzeit wurde dementsprechend angepasst.

Zu Beginn der Arbeit wurde nach der Auslagerung zuerst der Kristall orientiert und die Satellitenreflexe bei RT gemessen. Anschließend wurde er geschnitten und auf den AFM-Probenträger aufgebracht. Alle in dieser Arbeit gezeigten AFM/ PFM-Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Beim Einsatz des AFM-Ofens war eine  $\gamma$ -Diffraktionsmessungen der verwendeten Probe nicht mehr möglich, da die Probe zuerst für das AFM präpariert und anschließend vor Ort ausgelagert wurde. Die so entstandenen Proben waren zu klein für Messungen am  $\gamma$ -Diffraktometer (Kapitel 3.2.2). Um trotzdem die erwartete Domänenbreite bei einer bestimmten Auslagerungstemperatur bekommen zu können, wurden temperaturabhängige Messungen von Kristallen mit verschiedenen Rb-Konzentrationen durchgeführt. Diese Messungen wurden in situ durchgeführt, also nicht erst ausge-

lagert und anschließend bei RT gemessen. Daher war zuerst nicht sicher, ob man die Ergebnisse gleichsetzen darf. Vergleichende Messungen zwischen ausgelagerten Proben und direkten Messungen zeigten, dass die Ergebnisse gut übereinstimmen. Daher ist davon auszugehen, dass sich die Domänen während des Abschreckens nicht mehr verändern.

#### 4.2.1 Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit

Für die PFM-Messungen wurde ein Kristall mit einer mittleren Konzentration von  $4.5 \% \pm 0.2 \%$  Rubidium verwendet. Dieser hatte wie in Kapitel 3.1 erwähnt einen Konzentrationsgradienten. Da die Proben für eine aussagekräftige  $\gamma$ -Messung ein im Vergleich zu AFM-Proben großes Streuvolumen benötigen (Kapitel 3.2.2), wurde hierbei folglich über einen Konzentrationsbereich gemittelt. Um nun die Konzentrationsabhängigkeit darstellen zu können, wurden drei Kristallstücke mit verschiedenen mittleren Konzentrationen verwendet. Nach der Messung wurde die mittlere Rb-Konzentration eines jeden Kristallstückes mittels Flüssigszintillationsspektroskopie bestimmt. Die drei Kristallstücke hatten eine Rubidium-Konzentration von  $0.5 \% \pm 0.02 \%$ ,  $1.2 \% \pm 0.06 \%$  und  $4.5 \% \pm 0.2 \%$ .

Die temperaturabhängige  $\gamma$ -Messung wurde im Abkühlvorgang gemessen, d.h. der Kristall wurde weit in die inkommensurable Phase überführt und dort einige Zeit getempert. Anschließend wurden an den erwarteten Reflexpositionen der Satellit erster und dritter Ordnung Messungen durchgeführt. In der Hochtemperaturphase konnte kein Satellit dritter Ordnung gemessen werden, was zu erwarten war, da dieser erst nahe der Lock-in Umwandlung ausreichend Intensität besitzt. Anschließend wurde die Temperatur in verschiedenen Intervallen verringert und nach jeder Temperaturänderung 2 Stunden auf Temperaturkonstanz gewartet, bevor der Misfitparameter  $\delta$  bestimmt wurde. Die Messintervalle sind in Tabelle 4.2.1 dargestellt.

Es wurde im Abkühlvorgang gemessen, da die Satellitenposition abhängig davon ist, ob man aus der kommensurablen oder aus der inkommensurablen Phase kommt. Dies wurde in einer früheren Arbeit eingehend untersucht (Behrendt 2016). Außerdem wurde auf dieselbe Weise beim Auslagern verfahren, also Überführung weit in die inkommensurable Phase und anschließendes Abkühlen. Somit wird die Vergleichbarkeit zwischen der PFM und den  $\gamma$ -Daten verbessert.

**Tabelle 4.2.1** Messintervall des  $(20\ell)$ -Reflexes und des Satelliten erster Ordnung für drei Kristalle mit verschiedenen Rubidium-Konzentrationen.

Rb-Konzentration	Messintervall
0.5 %	471 K 561 K-388 K in 2 K Schritten
1.2 %	458 K 450 K – 405 K in 5 K Schritten 405 K – 391 K in 2 K Schritten
4.5 %	450 K 428 K-379 K in 5 K Schritten 379 K – 355 K in 2 K Schritten

Die Verschiebung der Satellitenposition beim Abkühlen wird in Abbildung 4.2.3 und Abbildung 4.2.4 gezeigt. Dabei wird der Unterschied im Phasenübergang zwischen niedrig und hoch dotierten Kristallen anhand der Verschiebung des Satelliten erster Ordnung demonstriert. In Abbildung 4.2.3 ist der Phasenübergang bei niedrig dotierten Kristallen dargestellt. Es ist die Zählrate in 120s gegen den Misfitparameter  $\delta = 4/3 - \ell_{\text{inc1}}$  aufgetragen. Auf der linken Seite, in schwarz aufgetragen, ist ein wohldefinierter Satellit erster Ordnung der Hochtemperaturphase bei 471 K zu sehen. Dieser verschiebt sich während des Abkühlvorganges von 471 K bis 394 K kontinuierlich hin zur kommensurablen Position. Dabei verringert sich die Höhe des Reflexes mit sinkender Temperatur. Die integrale Reflexintensität bleibt jedoch im Rahmen der Fehlertoleranzen nahezu konstant. Unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur  $T_c$  entsteht eine intermediäre Phase (Behrendt und Eckold 2017). Ab einer Temperatur von 392 K, hier lila dargestellt, ist erstmals ein zweiter Reflex zu erkennen, welcher charakteristisch für die kommensurable Phase ist. Ab hier liegt in einem Temperaturintervall von 392 K bis 384 K eine Koexistenz-Phase vor, in der der inkommensurable und der kommensurable Reflex gleichzeitig erscheinen. Anhand der Reflexe bei 390 K (grün) und 388 K (rot) erkennt man deutlich das Anwachsen der Intensität des kommensurablen Reflexes und die gleichzeitige Intensitätsverringerng des Satelliten erster Ordnung. Während der Intensitätsabnahme des  $(2\ 0\ 4/3 - \delta)$ -Reflexes, wird dieser auch gleichzeitig breiter, was darauf zurückzuführen ist, dass die langreichweitige Ordnung, durch welche die inkommensurable Phase gekennzeichnet ist, abnimmt. Bei 384 K (blau) ist nur noch eine sehr geringe Intensität des inkommensurablen Satelliten erster Ordnung zu erkennen und bei 380 K (cyan) ist ausschließlich der kommensurable Reflex zu erkennen. Der entstehende kommensurable Satellit befindet sich nicht, wie in der Theorie beschrieben, genau bei  $\ell = 4/3$ . Frühere Untersuchungen (Behrendt 2016) ergaben, dass die Ursache dafür Rest-Diskommensurationen (im Folgenden Rest-DC genannt) sind. Diese Rest-DC sind aus der inkommensurablen Phase übrig geblieben und lösen sich nur sehr langsam auf. Sie werden über die Rest-DC-Dichte  $\rho_{DC}$  angegeben, welche proportional zum Misfitparameter (Gleichung 2.9) ist.

Bei hohen Dotierungsgraden entsteht keine Koexistenz-Phase, sondern eine ungeordnete Zwischenphase, wie sie in Abbildung 4.2.4 dargestellt ist. In der Abbildung ist die Zählrate in 60s gegen den Misfitparameter aufgetragen. Bei 448 K, in schwarz aufgetragen, ist ein wohldefinierter Satellit erster Ordnung zu sehen. Mit sinkender Temperatur ist eine Intensitätsabnahme mit einhergehender Reflexverbreiterung verbunden, dies ist anhand der aufgetragenen Reflexe bei 413 K (rot) und 373 K (blau) deutlich zu erkennen. Bei noch tieferen Temperaturen, hier beispielhaft für 355 K in grün aufgetragen, wird die Intensitätsverteilung so breit, dass sie nicht mehr als Reflexe im eigentlichen Sinn bezeichnet werden können. Auch die inkommensurable und die kommensurable Position können hierbei nicht mehr voneinander getrennt werden. Eine Ausbildung des kommensurablen Reflexes ist innerhalb vertretbarer Messzeiten nicht zu erkennen, was darauf hinweist, dass es über einen langen Zeitraum ein breites Spektrum an verschieden großen Domänen geben muss. Dies wird durch die Ergebnisse der Oberflächenmessungen in Kapitel 4.3.2 untermauert.

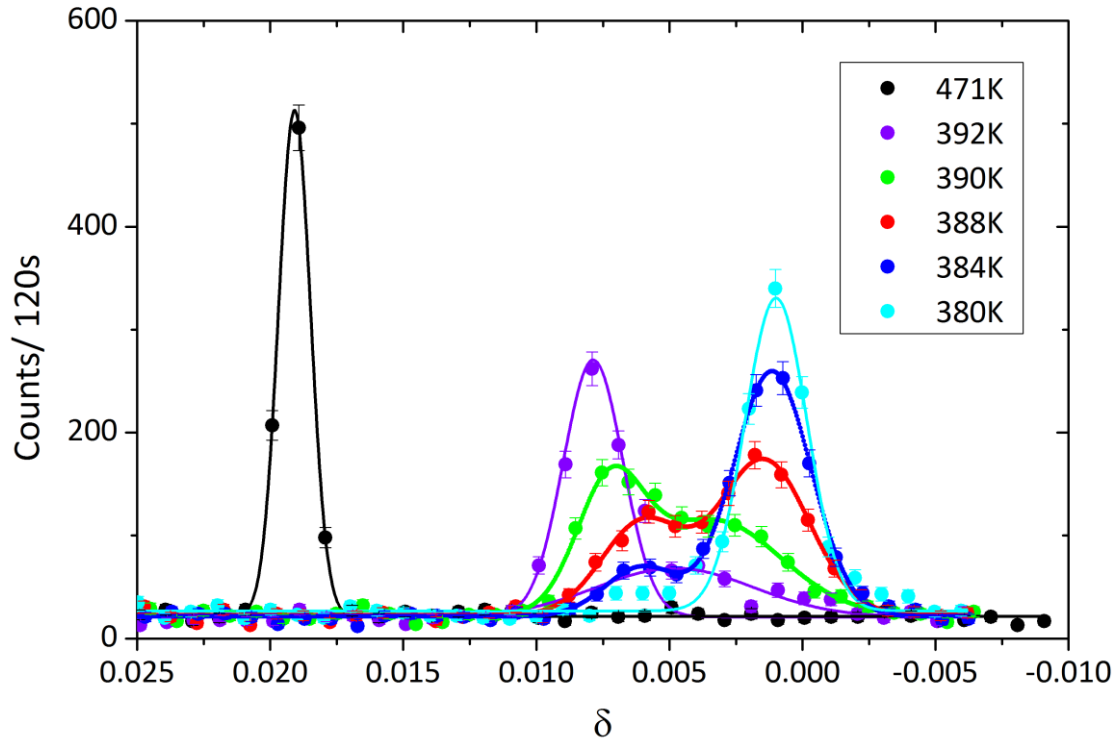


Abbildung 4.2.3 Darstellung des Übergangs von einem wohldefinierten Satelliten erster Ordnung über eine Koexistenz-Phase bis hin zur kommensurablen Phase eines Kristalls mit 0.5 % Rb.

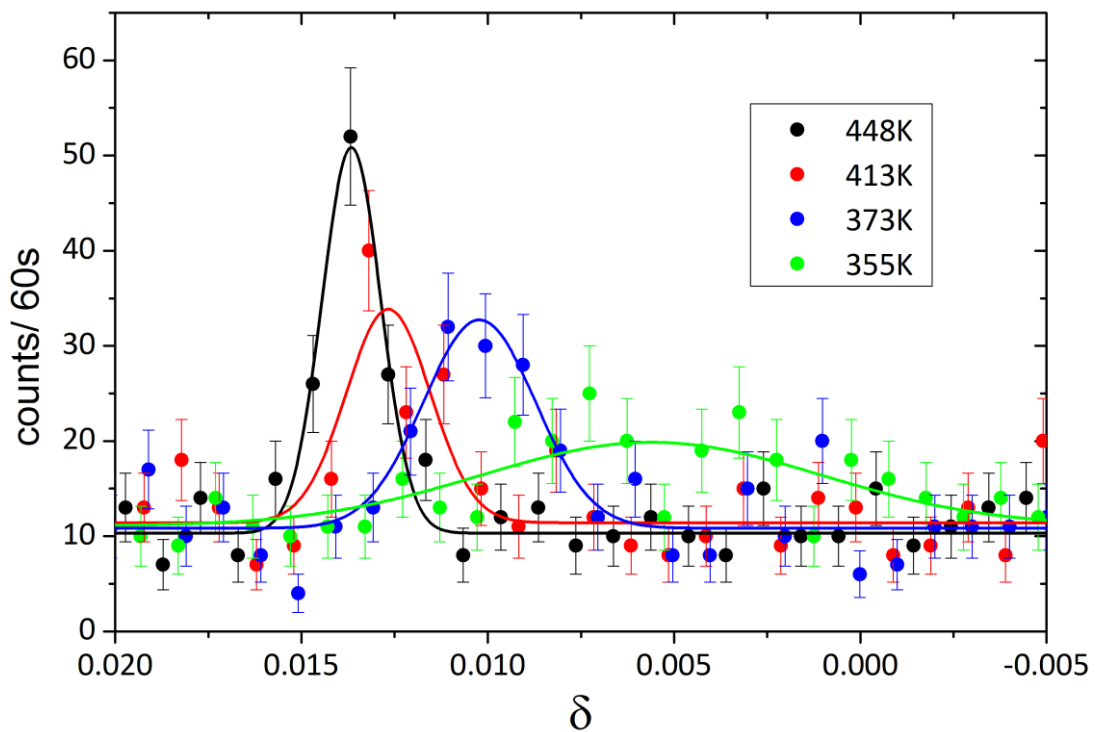
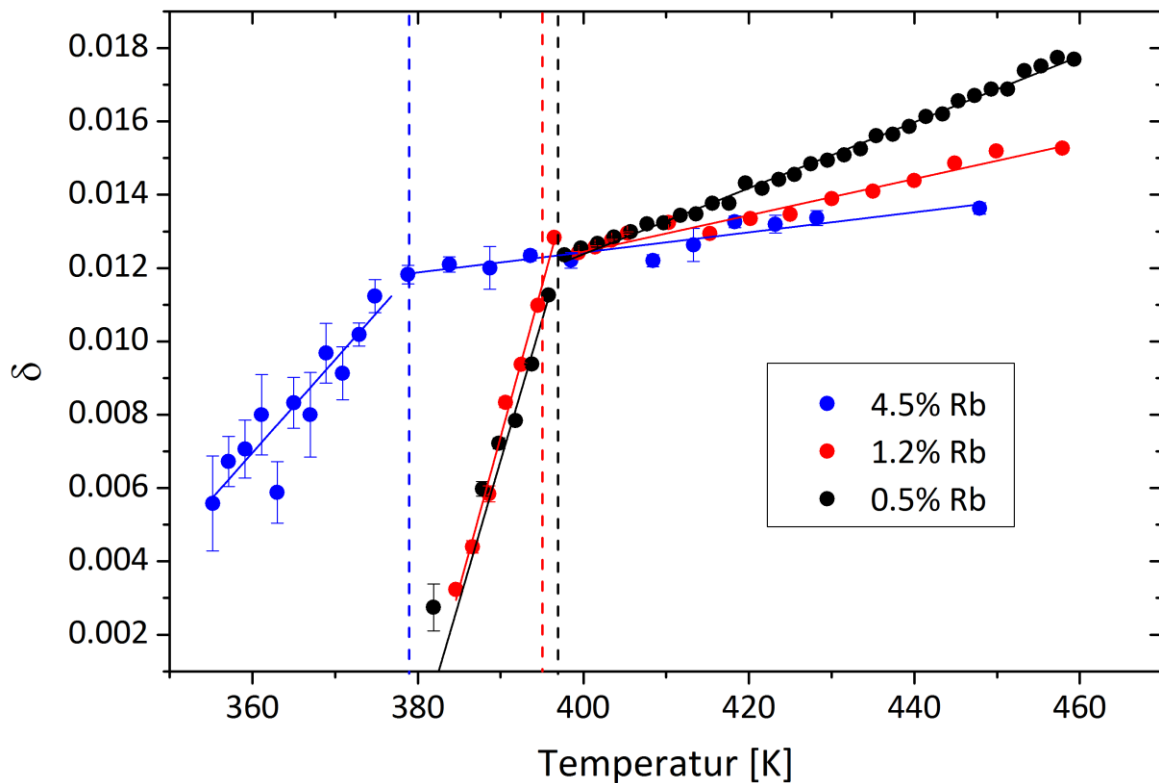


Abbildung 4.2.4 Dargestellt ist, der Übergang von einem wohldefinierten Satelliten erster Ordnung in eine ungeordnete Zwischenphase eines Kristalls mit  $4.5 \% \pm 0.2\%$  Rb.

In Abbildung 4.2.5 ist der nach Gleichung 2.17 aus den Satellitenpositionen berechnete Misfitparameter  $\delta$  von drei Kristallstücken mit verschiedenen Rb-Konzentrationen dargestellt. Zu sehen ist die Veränderung des Misfitparameters mit sinkender Temperatur, bis hin zur Phasenumwandlung, welche durch das Abknicken der Kurve gekennzeichnet ist. Die Geraden in dem Graphen dienen zur visuellen Führung des Kurvenverlaufes und mit den gestrichelten Linien wird der Übergang von einer wohldefinierten inkommensurablen in eine intermediäre Phase verdeutlicht.



**Abbildung 4.2.5** Temperaturabhängigkeit des Misfitparameter  $\delta$  berechnet aus der Position des Satelliten erster Ordnung  $\ell_{\text{incl}}$  von drei Kristallstücken mit verschiedenen Rb-Konzentrationen. Zu sehen ist die Veränderung des Misfitparameters mit sinkender Temperatur, bis hin zur Phasenumwandlung, welche durch das Abknicken der Kurve gekennzeichnet ist.

Abbildung 4.2.5 zeigt, wie in der Literatur beschrieben (Hamano et al. 1981; Behrendt 2016), dass je niedriger die Rb-Konzentration, umso höher ist die Lock-in Temperatur. Verschiedene Dotierungsgrade zeigen unterschiedliche Steigungen der Geraden vor der Phasenumwandlung. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Geradensteigungen, mit sinkender Rb-Konzentration zunehmen. Dieses Phänomen erklärt sich dadurch, dass durch eine erhöhte Anzahl an Fremdatomen die Strukturen stärker gepinnt (Kapitel 2.3.4) sind und sich daher weniger umordnen können. Gleichzeitig zeigen die unterschiedlichen Steigungen deutlich, dass man bei gleichen Temperaturen mit niedrigeren Dotierungsgraden, kleinere Domänengrößen erreicht als bei höheren Dotierungsgraden.

Die Messungen zeigen eindeutig, dass die Ausprägung einer breiten Intensitätsverteilung während des Phasenüberganges stark vom Dotierungsgrad abhängig ist. Die Fehlerbalken bei der Probe mit 4.5 %  $\pm$  0.2 % Rb im Temperaturbereich unterhalb von 370 K resultieren aus der stark erhöhten

Halbwertsbreite der Signale. Sie weisen darauf hin, dass dort eine Trennung der Reflexe, wie es in Abbildung 4.2.4 dargestellt ist, nicht mehr eindeutig ist.

Es ist zu erkennen, dass die Phasenumwandlung offenbar unabhängig vom Dotierungsgrad stets bei einem Wert von  $\delta = 0.012$  beginnt. Die Phasenumwandlungstemperatur verschiebt sich in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Wechselwirkungen zwischen den Domänenwänden zu schwach werden, da der Abstand zueinander zu groß wird. Somit hat die Fremdatom-Konzentration keinen Einfluss auf die DC-Dichte  $\rho_{DC}$  bei  $T_C$ . Im Gegensatz dazu hat der Dotierungsgrad bei hohen Temperaturen einen signifikanten Einfluss auf  $\rho_{DC}$ . Die Ergebnisse stimmen gut mit denen früherer Messungen (Behrendt und Eckold 2017) überein.

Wenn der Kristall auf dem AFM-Probenräger, zwischen zwei Metallblöcke geklebt und dann thermisch behandelt wird, können mechanische Spannungen aufgrund der thermischen Ausdehnung nicht ausgeschlossen werden. Um zu überprüfen, ob die Domänenstruktur beeinflusst wird, wurde der Kristall in einem einfachen Versuchsaufbau unterschiedlich stark uniaxial belastet. Dabei wurden die Satellitenreflexe bei unterschiedlichen Belastungen mittels  $\gamma$ -Diffraktion gemessen.

Bei dem Versuch konnte keine Veränderung in der Position der Satellitenreflexe beobachtet werden, sodass davon auszugehen ist, dass die möglicherweise auftretenden mechanischen Spannungen keinen Einfluss auf die Domänenstruktur hatten.

## 4.3 Vergleich zwischen Oberflächen- und Volumenmessungen

Interessant ist der Vergleich der PFM-Messungen (Kapitel 4.1), einer abbildenden Methode im direkten Raum, mit Bulk-Messungen (Kapitel 4.2) im reziproken Raum. Obwohl es sich bei den  $\gamma$ -Messungen um globale Messungen über das gesamte Kristallstück handelt, während PFM-Messungen lokale Oberflächenmessungen sind, sind die Ergebnisse vergleichbar. Die PFM-Messungen wurden an verschiedenen Stellen der Oberfläche stichprobenartig durchgeführt. Es zeigte sich ein ähnliches PFM-Muster an nahezu allen untersuchten Stellen der Oberfläche. Da die gemessenen Oberflächen auf der Gesamtfläche des Kristalls statistisch verteilt sind, können die Ergebnisse global betrachtet werden. Die gezeigten PFM-Karten stehen also beispielhaft für die gesamte Oberfläche der verwendeten Probe.

Es wird ein Vergleich bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen bei gleicher Rb-Konzentration angestellt, um zu überprüfen, ob sich die Domänen nach dem Abschrecken an der Oberfläche genauso verhalten wie im Bulk. Anschließend wird die Kinetik des Systems diskutiert.

### 4.3.1 Vergleich verschiedener Auslagerungstemperaturen

In Kapitel 4.2 wurde die Temperaturabhängigkeit des Misfitparameters bei verschiedenen Rb-Konzentrationen im Volumen gezeigt und diskutiert. Dabei wurde der Misfitparameter bei verschiedenen Temperaturen nahe der Lock-in Umwandlung dargestellt. Da sich die Domänen abschrecken lassen und dadurch über einen gewissen Zeitraum metastabil sind, lassen sich statische Volumen- bzw. Oberflächenuntersuchungen bei Raumtemperatur durchführen. Wie in Kapitel 4.1.2 demonstriert, stimmen die Diffraktionsmessungen gut mit den Oberflächenmessungen überein, sodass man auch den temperaturabhängigen Volumenmessungen auf die abgeschreckte Domänenbreiten an der Oberfläche schließen kann.

Aus den gemessenen Daten für  $4.5 \pm 0.2\%$  Rb (Abbildung 4.2.5), wird die in Abbildung 4.3.1 dargestellte Domänenbreite berechnet und in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur dargestellt. Um einen Vergleich mit Oberflächenmessungen anzustellen, wurden Kristallstücke ähnlicher Rb-Konzentration bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen mittels PFM gemessen. Drei dieser Messungen sind beispielhaft in Abbildung 4.3.2 dargestellt, die Domänenbreiten der PFM-Messungen sind in Abbildung 4.3.1 als rote Datenpunkte aufgetragen.



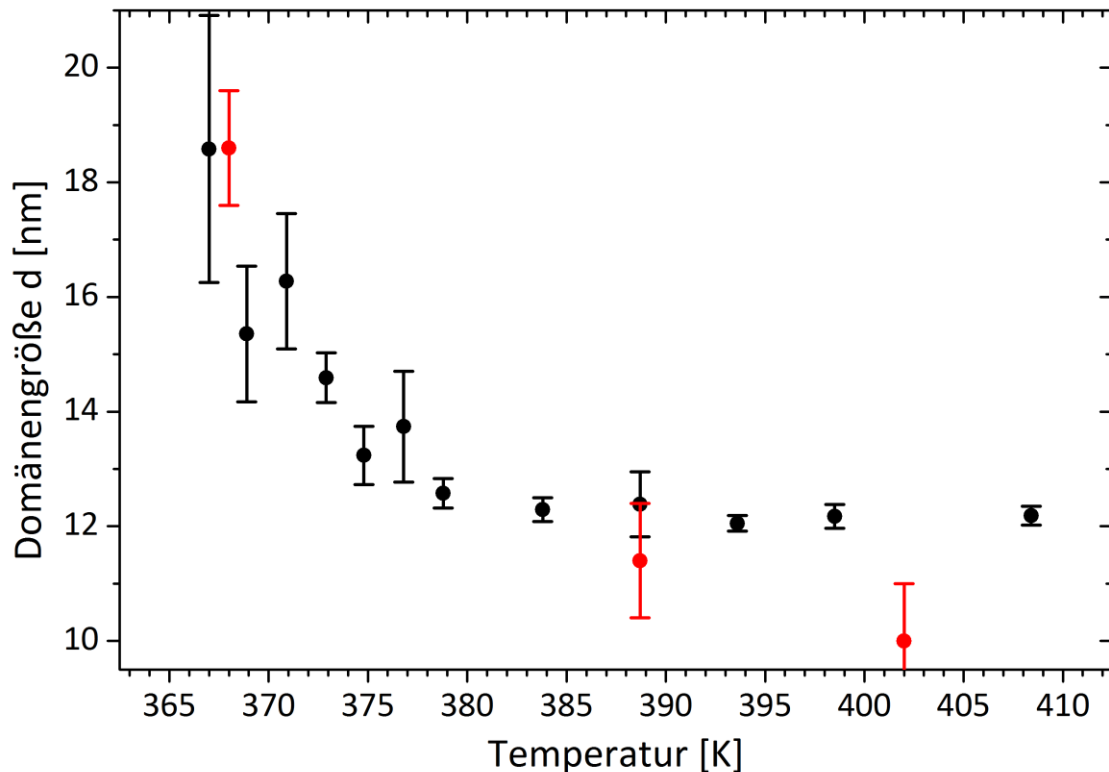


Abbildung 4.3.1 Darstellung der Domänenbreite in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur. In schwarz sind die aus den  $\gamma$ -Diffraktionsdaten berechneten Misfitparameter für 4.5 % Rb dargestellt. Die roten Datenpunkte zeigen die Ergebnisse der PFM-Messungen

Abbildung 4.3.2a zeigt eine  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  PFM-Karte eines Kristallstücks mit  $4.2 \% \pm 0.2\%$  Rb, das bei 368 K ausgelagert wurde. Die Scanrichtung ist entlang [001]. Es sind 14 Domänen mit einer mittleren Domänenbreite von  $18.6 \pm 1 \text{ nm}$  zu erkennen. Aus dem Graphen in Abbildung 4.3.1 ergibt sich bei dieser Auslagerungstemperatur eine Domänenbreite von  $17.5 \pm 1 \text{ nm}$ . Diese Daten bestätigen die gute Übereinstimmung zwischen Oberflächen- und Volumenmessungen. Eine ähnlich gute Übereinstimmung ist auch bei den Ergebnissen aus Abbildung 4.3.2b und c zu finden. Bei Abbildung 4.3.2a handelt es sich um den gleichen Kristall wie in Kapitel 4.1.2, allerdings an einem anderen Tag und an einer anderen Stelle gemessen. Das an verschiedenen Tagen und verschiedenen Probenstellen die gleichen Domänenbreiten gefunden werden, weist auf die Stabilität der Domänen hin. Aus beiden Messungen (Abbildung 4.1.7a und Abbildung 4.3.2a) ergeben sich nahezu die gleichen Domänenbreiten, was die Konsistenz der Daten und deren Reproduzierbarkeit zeigt. Außerdem verdeutlicht es, dass es sich um eine Kristalleigenschaft und nicht um einen Messartefakt handelt. In Abbildung 4.3.2b ist eine  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  PFM-Karte eines Kristallstücks mit  $4.7 \% \text{ Rb} \pm 0.2\%$  dargestellt, welches bei 389 K ausgelagert wurde. Die Scanrichtung ist entlang [010]. In der Abbildung sind 21 Domänen zu sehen, mittels Fourier-Analyse wurde eine mittlere Domänenbreite von  $11.4 \pm 1 \text{ nm}$  berechnet. Aus den  $\gamma$ -Messungen ergibt sich für diese Temperatur eine Domänenbreite von  $12.3 \pm 0.5 \text{ nm}$ . Die dritte Abbildung, Abbildung 4.3.2c, zeigt eine  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  PFM-Karte eines Kristallstücks mit  $4.3 \% \pm 0.2\%$  Rb, ausgelagert bei 402 K. Die Scanrichtung ist entlang [001]. Es wurde eine mittlere Domänenbreite von  $10.0 \pm 1 \text{ nm}$  berechnet. Zum Vergleich, die aus den  $\gamma$ -Messungen berechnete Domänenbreite hierfür liegt bei  $12.1 \pm 0.5 \text{ nm}$ .

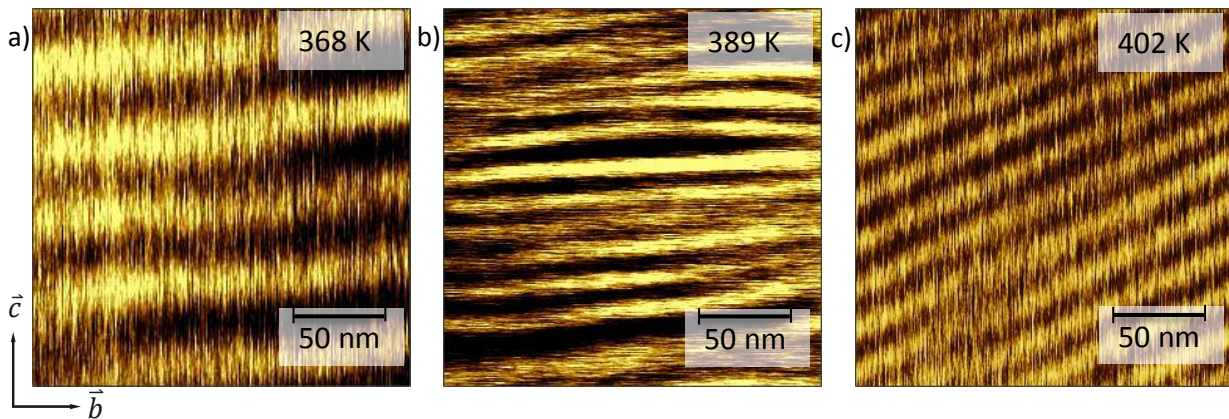


Abbildung 4.3.2 a)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  PFM-Karte eines Kristallstücks mit  $4.2 \% \pm 0.2\%$  Rb, ausgelagert bei 368 K. Die Scanrichtung ist entlang [001]. Es ergab sich eine mittlere Domänenbreite von 18.6 nm. b)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  PFM-Karte eines Kristallstücks mit  $4.7 \% \pm 0.2\%$  Rb, ausgelagert bei 389 K. Die Scanrichtung ist entlang [010]. Es ergab sich eine mittlere Domänenbreite von 11.4 nm. c)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  PFM-Karte eines Kristallstücks mit  $4.3 \% \pm 0.2\%$  Rb, ausgelagert bei 402 K. Die Scanrichtung ist entlang [001]. Es ergab sich eine mittlere Domänenbreite von 10.0 nm. (Die Neigung der Domänen resultiert aus der thermischen Drift).

Die PFM-Messungen wurden jeweils wenige Tage nach der Auslagerung durchgeführt, sodass Probenveränderungen durch Alterungsprozesse auszuschließen sind. Es ist zu erkennen, dass die mittels PFM ermittelten Domänenbreiten an der Probenoberfläche innerhalb der Fehlertoleranzen gut mit den Bulkmessungen übereinstimmen. Damit konnte die Temperaturabhängigkeit der Domänenbreite auch an der Oberfläche nachgewiesen werden. Gleichzeitig wurde die Stabilität der Nanodomänen dadurch demonstriert, dass an unterschiedlichen Messtagen und unterschiedlichen Messorten die gleichen Domänenbreiten gefunden wurden.

### 4.3.2 Kinetik der Lock-in Phasenumwandlung

Das verwendete Modellsystem ist bei Raumtemperatur kommensurabel. Durch Tempern nahe der Lock-in Umwandlung und Abschrecken kann die inkommensurable Phase eingefroren werden. Das System befindet sich dabei in einem metastabilen Zustand, d. h. es kehrt erst über einen Zeitraum von mehreren Monaten (im Bulk) in den stabilen Zustand, die kommensurable Phase, zurück. Die Kinetik dieser Phasenumwandlung soll in diesem Kapitel an der Oberfläche untersucht werden.

In Kapitel 4.1 und 4.2 konnte, durch Messungen an verschiedenen Stellen der Probe, nachgewiesen werden, dass die Nanodomänen auch an der Oberfläche über mehrere Wochen stabil sind. Es ist bekannt, dass sich die Eigenschaften von Bulk und Oberfläche unterscheiden, daher ist es auch nachvollziehbar, dass sich die Langzeitstabilität unterscheiden kann. Um diesen Prozess genauer zu untersuchen, wurden Langzeit-Oberflächenmessungen durchgeführt. Dabei wurden täglich mehrere Scans, von  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  bis zu  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , im selben Probenbereich, also auf einer Fläche von ca.  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  durchgeführt. Dieses Verfahren wurde an mehreren Probenstellen, jeweils über einen Zeitraum von zwei Wochen angewandt. Um sich die Dimensionen einmal vorstellen zu können, ist in Abbildung 4.3.3 ein Kristallstück mit einer Fläche von  $1.5 \times 2 \text{ mm}^2$  schematisch skizziert. Die kleineren Quadrate stellen den Scanbereich von  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  dar. Wenn man sich einmal die Positionen der

drei hypothetischen Scanbereiche anschaut, wird deutlich wie weit diese voneinander entfernt sind und wie aufwendig es wäre die gesamte Oberfläche zu vermessen.

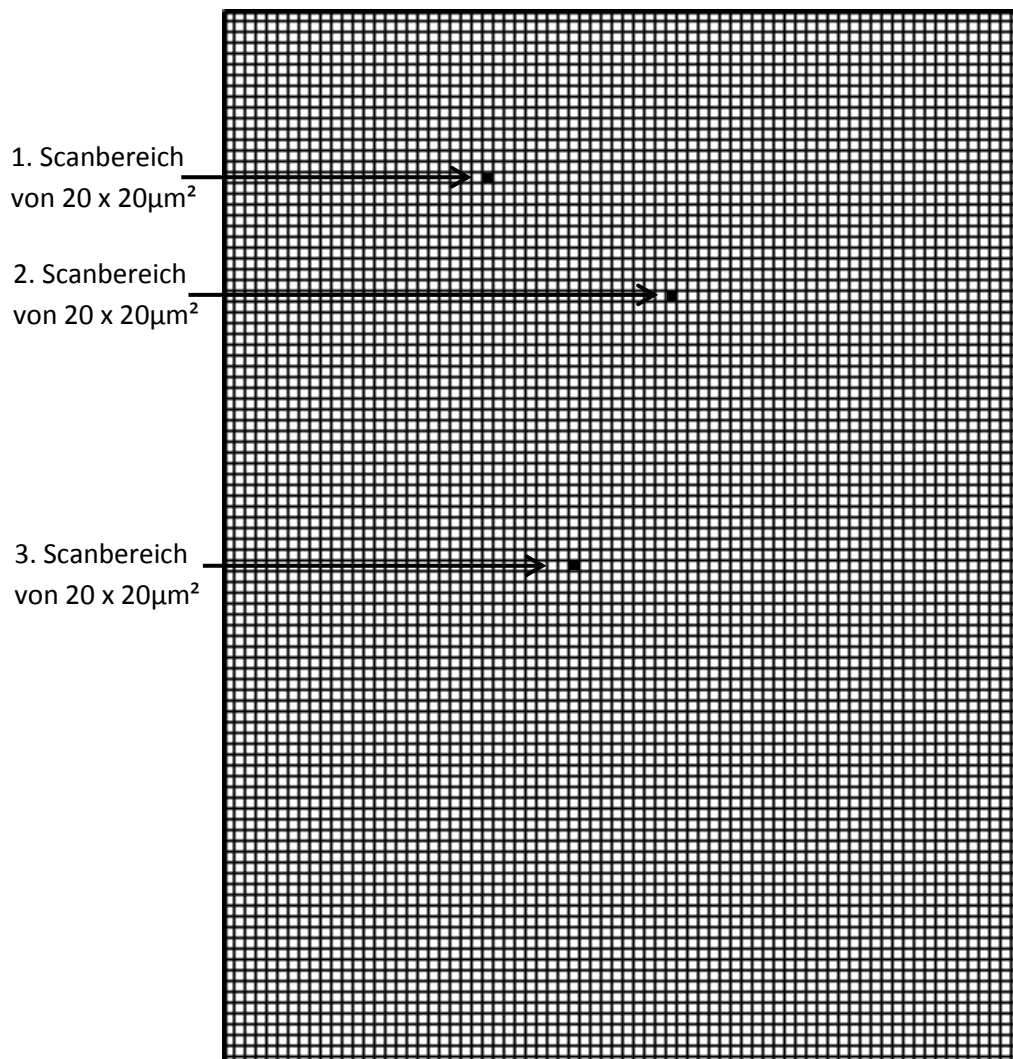


Abbildung 4.3.3 Schematische Skizze eines Kristallstückes von  $1.5 \times 2.0 \text{ mm}^2$ . Die kleineren Quadrate stellen den Scanbereich von  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  dar.

Es wurden außerdem an verschiedenen Proben, welche mit der gleichen und unterschiedlicher Präparationsmethoden (Kapitel 3.1) hergestellt wurden, Untersuchungen durchgeführt, um diese Ergebnisse zu reproduzieren. An den meisten Probenorten zeigte sich im Verlauf von zwei Wochen keine Veränderung der Domänenbreite. Eine von vielen Messungen dieser Art ist in Abbildung 4.3.4 dargestellt. In dieser Abbildung ist eine kleine Auswahl an Bildern einer Dauermessung an der gleichen Probenstelle dargestellt. In dieser Auswahl sind Tag 1, 2, 11 und 12 gezeigt. Es handelt sich hierbei jeweils um  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans mit einer mittleren Domänenbreite von  $10 \pm 1 \text{ nm}$ . Wie deutlich zu erkennen ist, gibt es keine signifikante Veränderung in der Domänenstruktur, wodurch man davon ausgehen kann, dass die Langzeitstabilität über mehrere Wochen und evtl. sogar Monate auch an weiten Teilen der Oberfläche gewährleistet ist.

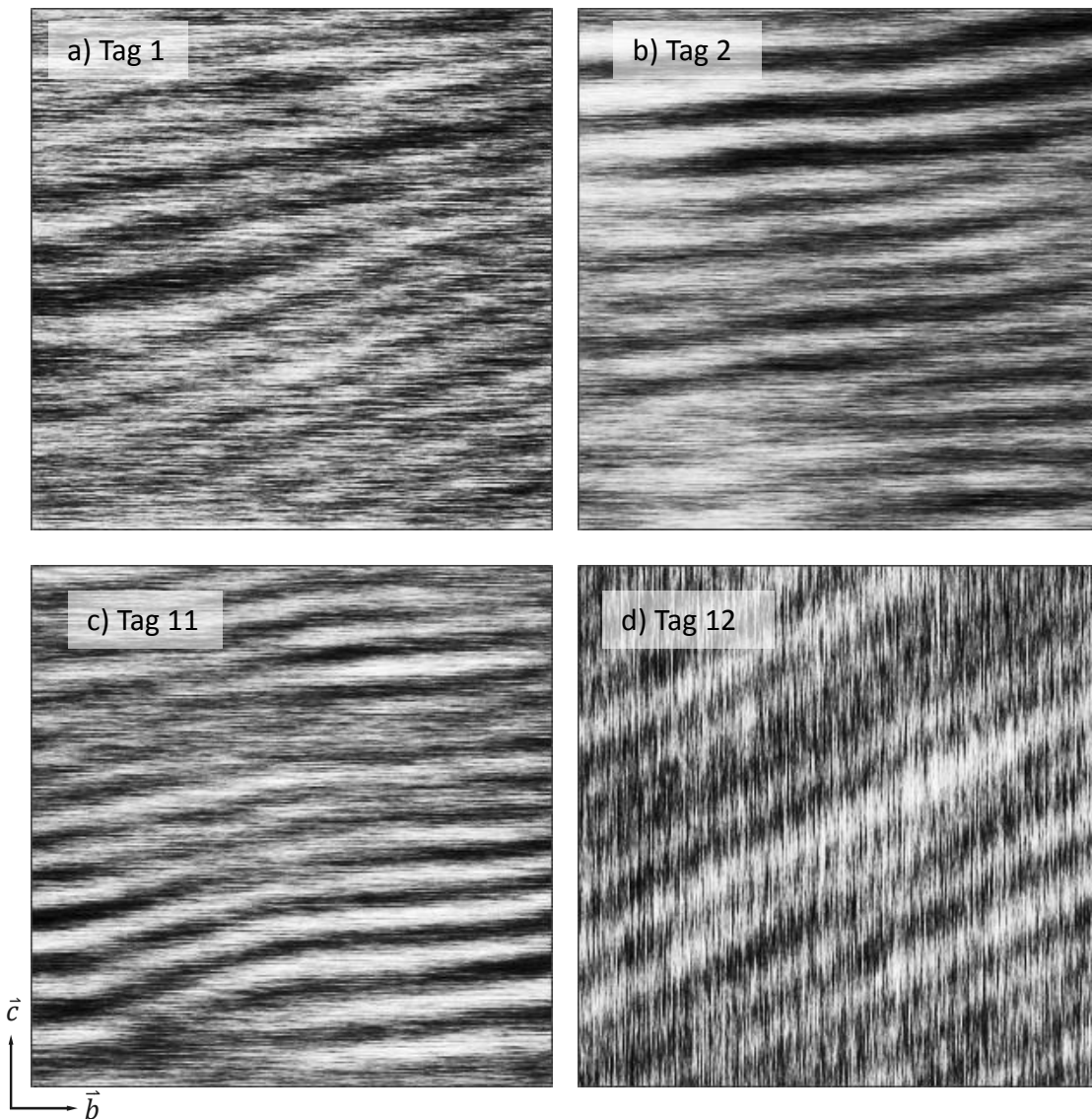


Abbildung 4.3.4 in a-d ist eine kleine Auswahl an Bildern einer Dauermessung über 2 Wochen an der gleichen Probenstelle dargestellt, wie sie an den meisten Probenstellen des Kristallstücks zu finden sind. Es handelt sich hierbei jeweils um  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans mit einer mittleren Domänenbreite von  $10 \pm 1 \text{ nm}$ . (a-c: Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse, d: Scanrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse)

An einer Probenstelle wurde jedoch ein rasches Domänenwachstum beobachtet. Innerhalb von einem Tag verdoppelte sich die Domänenbreite an dieser Probenstelle nahezu. Am ersten Messtag Abbildung 4.3.5 wurden in mehreren Scans von  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  Domänen mit einer Breite von  $7 \text{ nm}$  gefunden. Bereits am zweiten Tag Abbildung 4.3.6 musste der Scanbereich auf  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  erhöht werden um die Domänen anschaulich darstellen zu können. Die Domänen waren auf im Mittel  $20 \text{ nm}$  angewachsen. Bei dieser Abbildung handelt es sich ausnahmsweise um einen Scan entlang der  $[001]$ -Achse. Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, wurden bei verschiedenen Messungen die Scanrichtung um  $90^\circ$  gedreht um Messartefakte auszuschließen. In seltenen Fällen, wie hier, sind die Scans entlang der  $[001]$ -Achse optisch ansprechender. Während des dritten Messtages Abbildung 4.3.7 wurden Domänenbreiten von  $26 \text{ nm}$  gemessen. Im unteren Teil der Abbildung ist bereits der Ansatz einer ungleichmäßigen Domänenverbreiterung zu erkennen. Ab dem 8. Messtag Abbildung 4.3.8 ist deutlich zu erkennen, dass es sich nicht länger um gleichgroße, wohldefinierte Domänen handelt, sondern



einige Domänen erheblich breiter sind als andere. Die zunehmende Vergrößerung und Unregelmäßigkeit im Verlauf der Messungen zeigt sich in den Abbildungen 4.3.5 bis 4.3.12. Am Ende der zweiten Messwoche waren die Domänen so groß, dass Scans von  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$  nötig waren, um aussagekräftige Darstellungen der Ergebnisse zu gewährleisten. Es sei an dieser Stelle noch einmal erwähnt, dass Scans dieser Größenordnung auf einer Nicht-Spaltfläche äußerst schwierig zu realisieren und daher nicht an jeder beliebigen Probenstelle möglich sind.

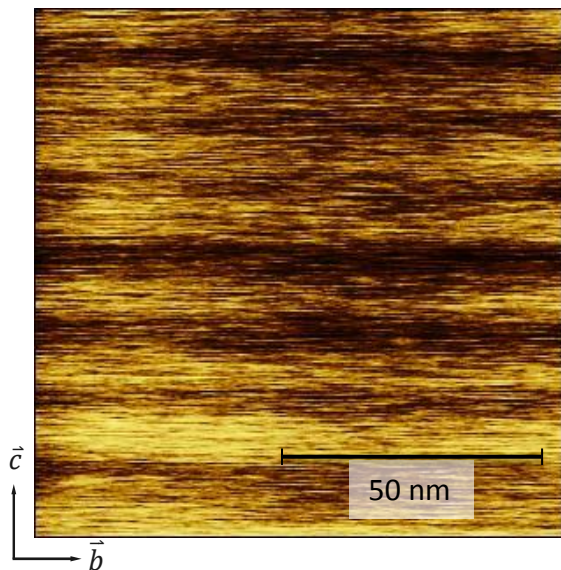


Abbildung 4.3.5 Tag 1 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  Scans mit Domänen von 7 nm Breite. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

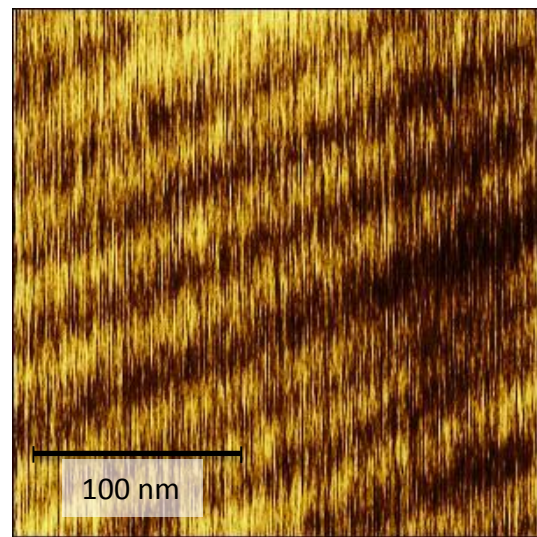


Abbildung 4.3.6 Tag 2 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans mit Domänen von 20 nm Breite. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse)

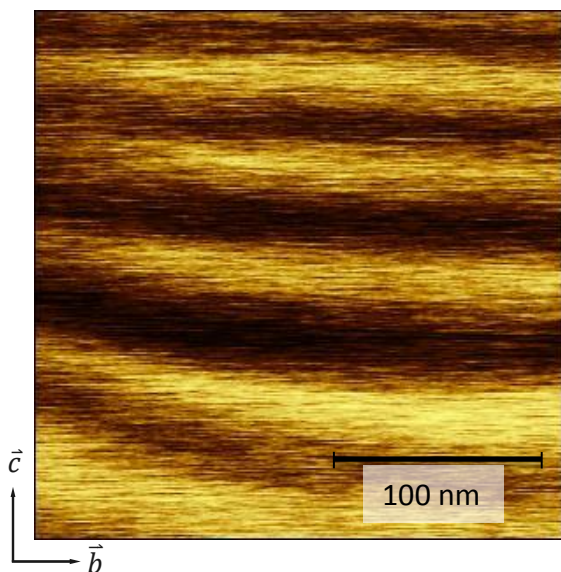


Abbildung 4.3.7 Tag 3 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans mit Domänen von 26 nm Breite. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

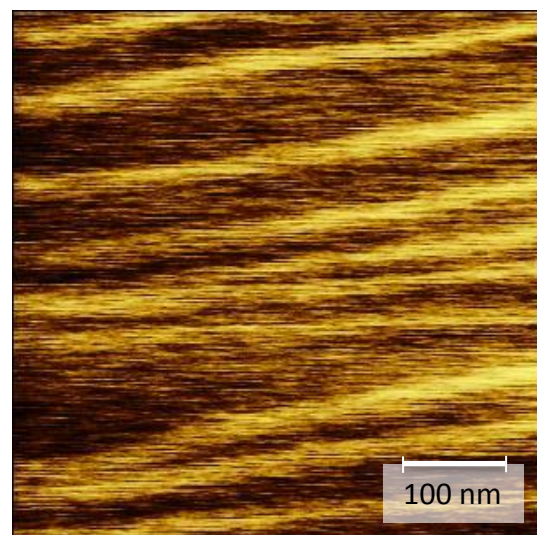


Abbildung 4.3.8 Tag 8 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

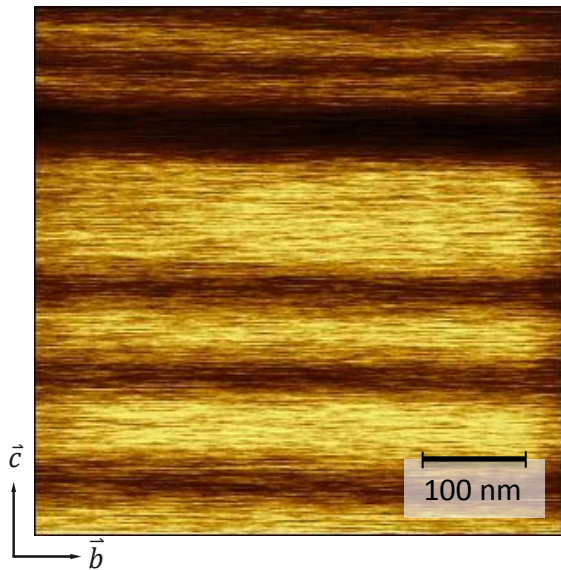


Abbildung 4.3.9 Tag 9 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

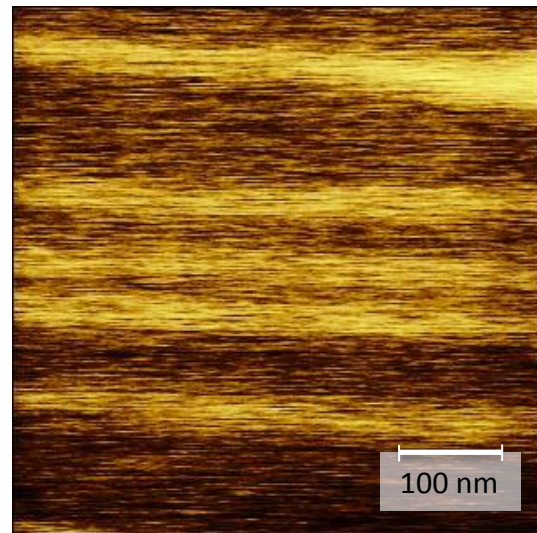


Abbildung 4.3.10 Tag 10 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

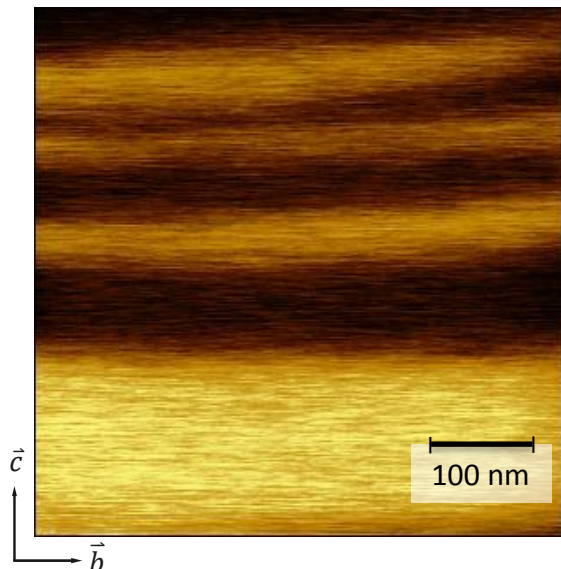


Abbildung 4.3.11 Tag 13 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

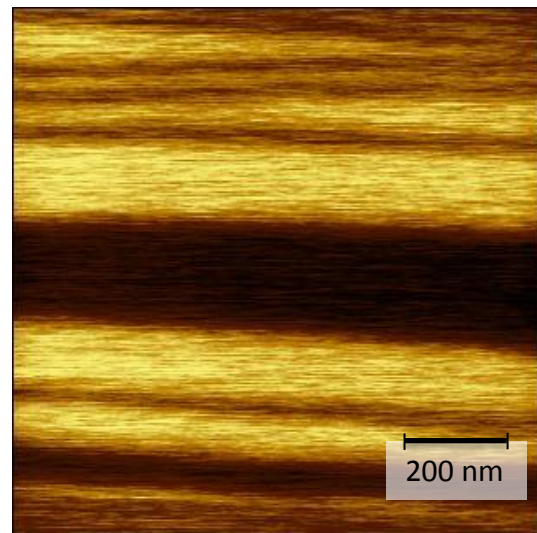


Abbildung 4.3.12 Tag 14 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$  Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

Aufgrund der zunehmenden Unregelmäßigkeit der Domänenbreiten, ist es ab dem 8. Messtag nicht mehr sinnvoll, Domänenbreiten anzugeben. Um die Probenveränderungen grafisch auftragen zu können, wurde für Abbildung 4.3.13 die mittlere Anzahl an Domänen bezogen auf 100 nm an den verschiedenen Messtagen, als Darstellungsform gewählt. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Variationen der Domänenbreiten in den verschiedenen Scans am jeweiligen Messtag.

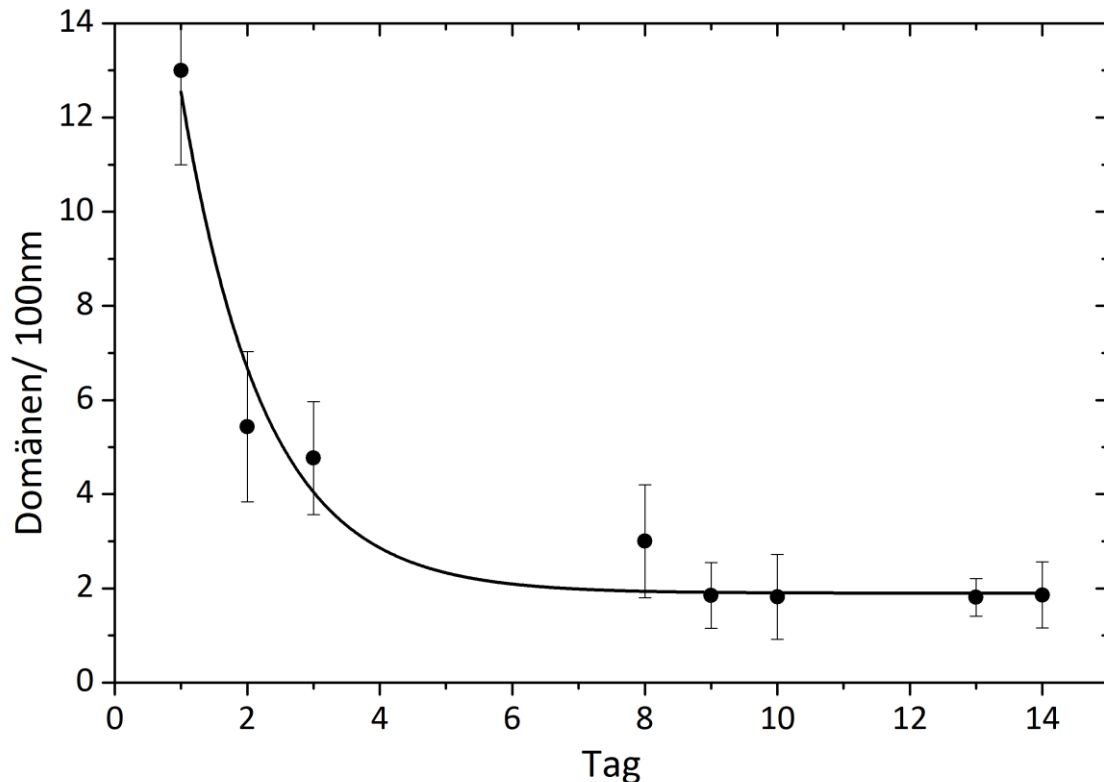


Abbildung 4.3.13 Graphische Darstellung der mittleren Anzahl an Domänen bezogen auf 100 nm an den verschiedenen Messtagen.

In der Graphik ist zu Beginn ein rascher Abfall der Domänenanzahl, also ein sehr schnelles Domänenwachstum zu erkennen. In den darauf folgenden Tagen nimmt die Geschwindigkeit des Domänenwachstums immer stärker ab, bis das Wachstum ab dem 9. Messtag zu stagnieren beginnt. Am Ende der Messreihe gibt es viele verschieden große Domänen, die mittlere Domänenbreite beträgt ca. 55 nm was einem Misfitparameter  $\delta$  von 0.0027 entspricht. Dies stimmt gut mit den von Behrendt (Behrendt 2016) gemessenen Rest-DCs im Bulk bei dieser Rb-Konzentration überein, daher ist davon auszugehen, dass der vollständige Übergang in die kommensurable Phase sehr viel mehr Zeit in Anspruch nehmen wird. Das heißt, es werden an der Oberfläche am Ende des Umwandlungsprozesses noch einzelne Nanodomänen übrig bleiben, wie es auch im Volumen der Fall ist. Die Volumenmessungen haben gezeigt, dass diese Rest-DCs praktisch nicht ausheilen, da die thermische Energie offensichtlich nicht ausreicht, um die Rest-DCs zu vernichten. Durch eine mittlere Entfernung von 55 nm zwischen zwei Domänenwänden ist die treibende Kraft sehr niedrig, wodurch der Umwandlungsprozess stark gehemmt wird. Es könnte sein, dass sich eine perfekte kommensurable Phase erst nach sehr langer Zeit oder bei sehr tiefen Temperaturen ausbildet. Unterstrichen wird dies auch durch die in Kapitel 4.2 gezeigten Ergebnisse der Diffraktionsmessungen. Die in Abbildung 4.2.4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es über einen langen Zeitraum keinen wohldefinierten Reflex an der kommensurablen Position gibt. Stattdessen gibt es nur eine sehr breite Intensitätsverteilung, welche nicht mehr als Reflexe im eigentlichen Sinn bezeichnet werden kann. Dies lässt sich anhand der Oberflächenmessungen erklären. Wie man in Abbildung 4.3.12 deutlich sehen kann, bilden sich am Ende des Umwandlungsprozesses viele verschiedene Domänengrößen aus. Dadurch existiert keine wohldefinierte Domänenstruktur mehr. Ohne diese wohldefinierte Struktur kann kein Reflex mehr im Beugungsbild erzeugt werden. Eine Verbreiterung der Intensitätsverteilung im Beugungsbild



lässt auf eine ungleichmäßige Domänenverbreiterung schließen. Daher lässt sich das in Abbildung 4.3.5 bis Abbildung 4.3.12 gezeigte Domänenwachstum sehr gut mit dem in Abbildung 4.2.4 gezeigten Bulkverhalten in Übereinstimmung bringen.

Da dieses Probenverhalten erstmals beim Einsatz des AFM-Ofens auftrat, bestand die Möglichkeit, dass es sich um ein Artefakt der Probenvorbereitung handelte. Es könnte sich zum Beispiel um einen Effekt, resultierend aus dem Auftreten von mechanischen Spannungen handeln. Diese könnten durch das Aufkleben der Probe zwischen zwei Metallblöcke und anschließende thermische Behandlung entstehen. Daher wurden verschiedene Varianten der Probenpräparation miteinander verglichen, wie es in Kapitel 3.1 detailliert beschrieben ist. Es wurden die Reihenfolgen von Aufkleben und thermischer Behandlung variiert. Bei diesen Versuchen konnte keine Abhängigkeit von der Probenpräparation festgestellt werden. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei dem in Abbildung 4.3.5 bis Abbildung 4.3.12 gezeigten Umwandlungsprozess um eine reine Probeneigenschaft handelt und nicht um einen Prozess, der durch äußere Einflüsse erzeugt wurde.

Grundlage für die beobachtete Kinetik bietet der von Janovec (Janovec 1983a) und Kawasaki (Kawasaki 1983) postulierte Mechanismus, des Nukleationsprozesses von topologischen Defekten. Der Mechanismus besagt, dass beim Phasenübergang von der inkommensurablen in die kommensurable Phase, die Entfernung eines Sets von sechs Diskommensurationen durch Bildung eines Anti-Stripples energetisch bevorzugt ist. Während der Messreihe aus Abbildung 4.3.13 konnten die Bildung eines Anti-Stripples dokumentiert werden. Er wurde an Tag 8 der Messreihen beobachtet und ist in Abbildung 4.3.14 dargestellt. Dieser Prozess kann nur sehr selten beobachtet werden. Anti-Stripples bilden sich bevorzugt an Fremdatomen. Bei der geringen Rb-Konzentration der verwendeten Probe und da man die Position eines Fremdatoms nicht ohne weiteres bestimmen kann, gestaltet es sich äußerst schwierig, einen Anti-Stripple zu lokalisieren. Wenn man die Skizze einer Probenoberfläche in Abbildung 4.3.3 betrachtet und bedenkt, dass sich nur in wenigen der kleineren Kästchen Anti-Stripples bilden, wird dies noch einmal verdeutlicht. Mit großem Aufwand ist es trotzdem gelungen, die Messergebnisse mehrfach zu reproduzieren.

Die Form des gemessenen Anti-Stripples stimmt gut mit den Berechnungen aus den molekulardynamischen Simulationen von Parlinski (Parlinski 1987) überein. Mit diesem Spin-Modell wurde berechnet, wie man von einer Struktur in der Hochtemperaturphase zu einer anderen Struktur in bei einer niedrigeren Temperatur gelangt. Der wesentliche Punkt hierbei ist die Konkurrenz zwischen nächster Nachbarwechselwirkung und übernächster Nachbar-WW. Parlinski zeigte, dass sich im Gleichgewicht (GGW) parallele Domänen ausbilden (Abbildung 4.1.12). Anschließend modellierte er, was bei Änderung eines Parameters (z.B. die Nukleation eines topologischen Defektes) bis zum nächsten GGW-Zustand geschieht (Abbildung 4.3.15). Um die Ähnlichkeiten zwischen Modell und Messung zu verdeutlichen, ist ein Ausschnitt aus der Veröffentlichung von Parlinski von 1987 in Abbildung 4.3.15 der gemessenen PFM-Karte aus Abbildung 4.3.14 gegenübergestellt. Obwohl es sich bei den Resultaten der Computersimulation um eine 4-fache Überstruktur und im Falle von KRZC um eine 3-fache Überstruktur handelt, ist die charakteristische Form doch deutlich zu erkennen.



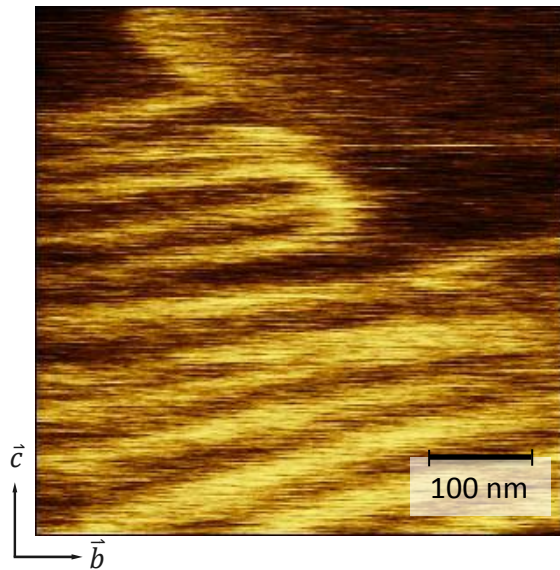


Abbildung 4.3.14 Darstellung eines Anti-Stripplens an Tag 8 der Messreihe. ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ , Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

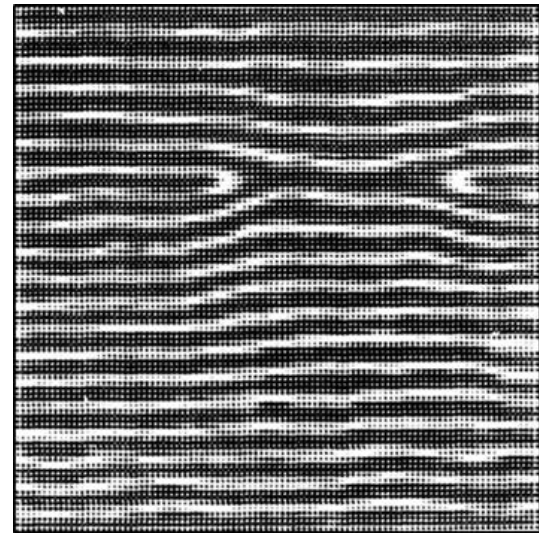


Abbildung 4.3.15 Ausschnitt aus der molekulardynamischen Computersimulation von Parlinski (Parlinski 1987).

Parlinski hat neben der Bildung von Anti-Stripplens, auch die darauf folgende Vergrößerung während des Alterungsprozesses modelliert. Der Verlauf ist in seiner Veröffentlichung von 1987 (Parlinski 1987) dargestellt. Ein Ausschnitt daraus ist zum besseren Vergleich mit den PFM-Aufnahmen (Abbildung 4.3.16) in Abbildung 4.3.17 zu sehen. In Abbildung 4.3.16 ist ein weiterer Scan des 14. Messtages zu dargestellt. Auf diesem Scan sind keine parallelen Domänen mehr zu erkennen, sondern geschwungene Bereiche verschiedenster Größen, allerdings noch immer mit einer Vorzugsrichtung entlang  $[010]$ , genau wie Parlinski den Übergang von einer korrelierten zu einer unkorrelierten Struktur modelliert hat.

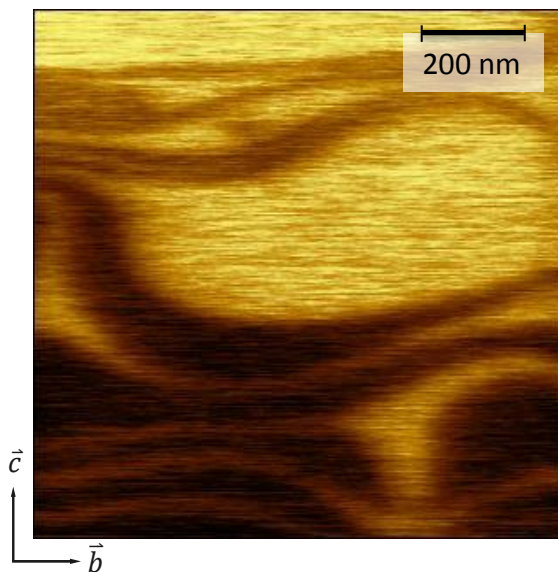


Abbildung 4.3.16 PFM-Karte eines  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$  Scans von Tag 14 der Langzeitmessungen. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)



Abbildung 4.3.17 Ausschnitt aus der molekulardynamischen Computersimulation von Parlinski (Parlinski 1987).

An jedem Messtag wurden 5 – 10 Scans an verschiedenen Stellen des im Vorfeld der Messung bestimmten Bereich von ca.  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  aufgenommen. Am 14. Messtag dieser Messreihe wurden 10 Scans auf dem beobachteten Bereich der Proben durchgeführt, von denen alle verschiedenen Strukturen aufwiesen. Etwa die Hälfte der Aufnahmen zeigte parallele Domänen mit einer großen Variation an Domänenbreiten, wie sie in Abbildung 4.3.12 zu sehen sind. Die andere Hälfte der Bilder zeigte geschwungene Strukturen, wie sie beispielhaft in Abbildung 4.3.16 gezeigt sind. Das verdeutlicht noch einmal die starke Unregelmäßigkeit in der Domänenstruktur, aufgrund derer im Beugungsbild keine scharfen Reflexe mehr erscheinen können.

Es wurden an mehreren Stellen der gleichen Probe zeitabhängige Messungen durchgeführt. Die Entfernung der verschiedenen Probenstellen ist exemplarisch in Abbildung 4.3.3 skizziert. An den meisten Probenstellen lässt sich kein Domänenwachstum, wie in Abbildung 4.3.5 bis Abbildung 4.3.12 dargestellt, beobachten. Da das Domänenwachstum nur lokal zu beobachten ist, kann man ableiten, dass der schnelle Umwandlungsprozess auf einen beschränkten Bereich um den entstanden Anti-Stripple, begrenzt ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Keimbildungsrate gering ist, da es selten zur Keimbildung kommt. Die Wachstumsrate der Keime ist jedoch vergleichsweise hoch, wie es reproduzierbar an verschiedenen Kristallstücken bewiesen wurde. Man muss sich das so vorstellen, dass sich nur in wenigen Kästchen aus Abbildung 4.3.3, Anti-Stripple bilden. Wenn sie sich einmal gebildet haben, sind sie jedoch durch das schnelle Keimwachstum rasch wieder verschwunden. Wenn man die Größe des Kristallstückes im Vergleich zu Größe der Messbereiche der zeitabhängigen Messungen betrachtet (Abbildung 4.3.3), wird klar, wie schwierig es ist, diesen Umwandlungsprozess zu beobachten. Außerdem wird anhand dieser Abbildung deutlich, dass es viel mehr Zeit in Anspruch nimmt, bis die Umwandlung der gesamten Oberfläche so weit fortgeschritten ist, dass das Domänenwachstum auch in einem Beugungsbild durch eine Reflexverbreiterung zu erkennen ist. Denn in einer Volumenmessung wird über das gesamte Volumen gemittelt, weshalb lokale Ereignisse wie die Bildung eines Anti-Stripples kaum einen Einfluss auf das Messergebnis haben. Dadurch läuft, die durch  $\gamma$ -Diffraktion bestimmte Langzeitstabilität der Nanodomänen im Volumen (Behrendt 2016), auf einer anderen Zeitskala ab als diejenigen bei lokalen Oberflächenmessungen. Somit stehen die Ergebnisse der Oberflächenmessungen nicht im Widerspruch mit den Volumenmessungen. Der Keimbildungsprozess lässt sich mit Volumenmessmethoden gar nicht im Detail messen, daher konnte der Mechanismus bisher nur vermutet werden.

Wenn man den Alterungsprozess weiter verfolgt, erhält man die in Abbildung 4.3.18 und Abbildung 4.3.19 dargestellten Strukturen. Diese Probe befand sich mehrere Monate in der Messkammer, womit davon auszugehen ist, dass der Alterungsprozess nun global, auf der gesamten Oberfläche zu beobachten ist. Es handelt sich bei den Abbildungen um eine  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Oberfläche eines Kristallstückes mit 4.2 % Rubidium Anteil. Im unteren linken Teil der Abbildung ist die periodische Domänenstruktur, mit Domänenbreiten in der Größenordnung von ca. 15 nm noch gerade erkennbar, während im restlichen Scan eher größere Domänen zu sehen sind. Die zugehörige Topographie (Abbildung 4.3.19) zeigt eine weitere Alterserscheinung, die Erhöhung der Rauigkeit, dieser Proben an. Die entstandene Blasenstruktur ist in jedem Scan älterer Proben dieses Kristallsystems zu beobachten, daher ist anzunehmen, dass es sich um ein typisches Alterungsmerkmal dieser Proben handelt. Im Allgemeinen sollten topographische und elektrische Eigenschaften keinen Einfluss aufeinander haben, hier scheint dies jedoch der Fall zu sein. Ein Vergleich an den unteren linken Rändern der beiden Abbildungen erweckt den Anschein, dass die Domänen dort enden, wo auch die runde Erhebung in der Topographie endet. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Kante in der Topographie

die Ausbreitung der Domänen verhindert. Alternativ ist es auch denkbar, dass die wachsenden Domänen zu den kuppelförmigen Auswölbungen auf der Oberfläche führen. Es war anhand dieser Probe leider nicht möglich, die Phänomene weiter zu untersuchen, da die PFM-Signale beim nachfolgenden Scan an der gleichen Stelle nicht mehr auswertbar waren. Während es bei frisch präparierten Proben möglich ist mehrfach an derselben Stelle zu scannen, war dies bei gealterten Proben nicht mehr durchführbar.

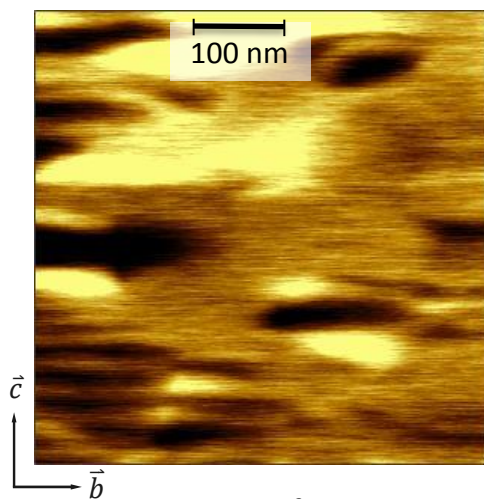


Abbildung 4.3.18 500 x 500 nm<sup>2</sup> Scan einer lange gealterten Probe. (Scanrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse)

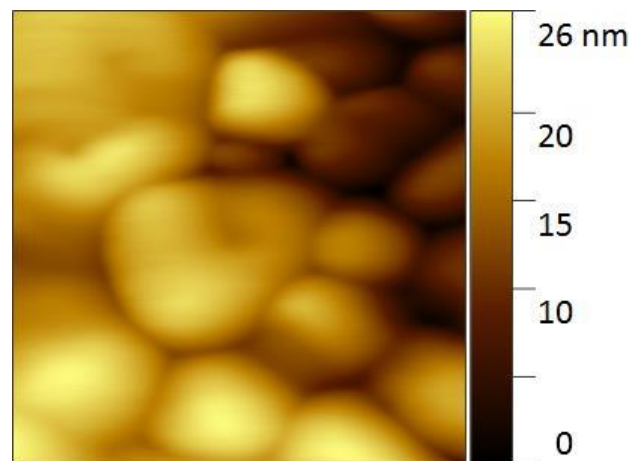


Abbildung 4.3.19 Darstellung der Topographie zu Abbildung 4.3.18.

In diesem Kapitel konnte die Langzeitstabilität der Nanodomänen an weiten Teilen der Oberfläche nachgewiesen werden. Nur vereinzelt treten Keimbildungsprozesse von topologischen Defekten, also die Bildung von Anti-Stripples, auf. Der Mechanismus der Keimbildung wurde von Janovec (Janovec 1983a) und Kawasaki (Kawasaki 1983) postuliert und in dieser Arbeit erstmals experimentell bewiesen. Die Keimbildung und das darauf folgende Keimwachstum konnten anschaulich demonstriert werden. Molekulardynamische Simulation von Parlinski (Parlinski 1987) mit einem Spin-Modell zeigten den theoretischen Verlauf des Phasenübergangs von einer Hochtemperaturphase zu einer Struktur bei einer niedrigeren Temperatur. Dieser Übergang konnte hier detailliert beobachtet werden und ist damit der erste experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser theoretischen Vorhersage. Bei den Resultaten der Computersimulation handelt es sich um eine 4-fache Überstruktur und im Falle von KRZC um eine 3-fache Überstruktur. Trotzdem sind die charakteristischen strukturellen Ähnlichkeiten deutlich zu erkennen. Obwohl der Keimbildungsprozess nur selten auftritt, der Prozess durch schnelles Keimwachstum nach einer kurzen Zeit beendet ist und außerdem noch nicht vorhersehbar ist, wo der nächste Anti-Stripple auftritt, konnte dieser Prozess, mit großem Aufwand, trotzdem reproduzierbar gemessen werden. Weiterhin konnte durch Langzeitmessungen an der Oberfläche der Umwandlungsprozess beim Übergang von der inkommensurablen in die kommensurable Phase beobachtet werden. Es wurde gezeigt, dass sich am Ende des Umwandlungsprozesses viele verschiedene Domänengrößen ausbilden, wodurch keine wohldefinierte Domänenstruktur mehr existiert. Ohne diese wohldefinierte Struktur kann kein Reflex mehr im Beugungsbild erzeugt werden. Eine Verbreiterung der Intensitätsverteilung im Beugungsbild lässt auf eine ungleichmäßige Domänenverbreiterung im gesamten Volumen schließen. Was bedeutet, dass der beobachtete Umwandlungsprozess in Laufe der Zeit im gesamten Kristall stattfinden muss. Aufgrund der geringen

Keimbildungsrate nimmt die Umwandlung des gesamten Kristalls sehr viel mehr Zeit in Anspruch als die lokale Umwandlung an der Oberfläche, was die Unterschiede in der Langzeitstabilität zwischen Volumen und Oberfläche erklärt.

Weiterhin konnte der Alterungsprozess der gesamten Oberfläche gezeigt werden. Dabei wurde zusätzlich zu der globalen Vergrößerung der Domänenstruktur auch eine Erhöhung der Rauigkeit in der Topographie festgestellt, welcher das Scannen der Oberfläche deutlich erschwert.

## 5 Ausblick

In dieser Arbeit konnten selbstorganisierte Nanodomänen an polaren Oberflächen experimentell nachgewiesen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die durch Abschrecken erzeugten, metastabilen Domänen an der Oberfläche zum größten Teil über mehrere Wochen stabil sind. Diese Stabilität ist die Voraussetzung für weiterführende Experimente. Sinterhauf et al. (Sinterhauf et al. 2020) hat gezeigt, dass sich Substrateigenschaften auf Beschichtungsmaterialien übertragen lassen. Darauf aufbauend soll nun überprüft werden, ob sich die beobachteten Nanostrukturen auf eine aufgebraute Halbleiterschicht übertragen lässt. Bei erfolgreichen Messergebnissen wäre es denkbar, im Anschluss einen zweiten Kristall so auf die Halbleiterschicht aufzubringen, dass die Modulationsvektoren senkrecht zueinander stehen. Möglicherweise lässt sich dadurch eine zweidimensionale, nanoskalig strukturierte Elektronendichte in der Zwischenschicht (Halbleiterschicht) induzieren.

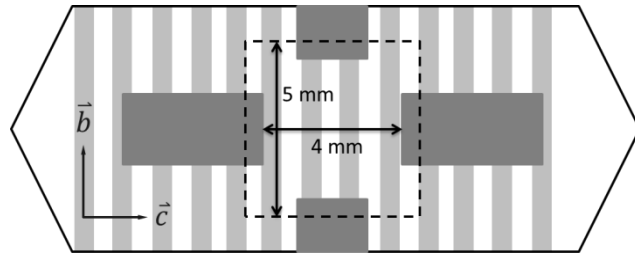
Als Halbleitermaterial wurde in dieser Untersuchung Germanium gewählt. Dies hat im Vergleich zu Silizium einen geringeren Siedepunkt (Tabelle 5.1). Da sowohl das Substrat, KRZC, an sich, als auch die metastabilen Nanodomänen temperaturanfällig sind, (d.h. bei erhöhter Temperatur beschleunigt sich die Phasenumwandlung) ist eine geringere Aufdampftemperaturen zu bevorzugen.

**Tabelle 5.1 Siedepunkte von Halbleitern im Vakuum bei  $10^{-9}$  bar.**

	Siedepunkt
Germanium	1220 K
Silizium	1400 K

In einem ersten Vorversuch sollte der Widerstand der Germaniumschicht in den verschiedenen Orientierungsrichtungen gemessen werden. Einmal in Modulationsrichtung  $c$  und einmal parallel zur Domänenausrichtung entlang  $b$ . Für die Kontaktierung der Proben wurden zunächst mit einer entsprechenden Maske vier Goldkontakte im Abstand von jeweils 4 mm aufgebracht. Anschließend wurde mit einer zweiten Maske eine quadratische Germaniumschicht von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  aufgetragen.

Die Geometrie der Beschichtung ist in Abbildung schematisch dargestellt. Dabei deuten die dunkelgrauen Flächen die Au-Kontakte an, während das gestrichelte Quadrat die Ge-Schicht anzeigt. Die Domänenstruktur wird durch die hellgrauen Streifen symbolisiert.



**Abbildung 5.1** Schematische Darstellung der (100)-Oberfläche des untersuchten Kristalls. Die hellgrauen Streifen symbolisieren die Domänenstruktur. Die dunkelgrauen Rechtecke stellen die Goldkontakte dar und das gestrichelte Quadrat zeigt die Germaniumschicht an.

Um die Temperatur an der Probe möglichst gering zu halten, wurden sowohl Au als auch Ge in 20 nm Schichten Schrittweise aufgetragen und die Probe zwischendurch jeweils 20 – 30 min abkühlen gelassen. Schon bei geringen Temperaturen unterhalb von 373 K verändert sich die Domänenstruktur signifikant und der Prozess des Phasenübergangs von der inkommensurablen in die kommensurable Phase wird beschleunigt. Daher wurde im Voraus die Temperatur am Probenort bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Temperatur bei einer Beschichtung mit 20 nm um ca. 50 K erhöht. Dies ist gerade noch in einem akzeptablen Temperaturrahmen. Aus diesem Grund musste auch eine Abkühlzeit eingehalten werden.

Nachdem eine Schicht von ca. 100 nm Ge aufgetragen wurde, wurde der Widerstand in beiden Richtungen gemessen. Es wurde festgestellt, dass sich der Widerstand in  $c$ -Richtung signifikant von dem in  $b$ -Richtung unterscheidet. Anschließend wurde eine weitere, ca. 100 nm dicke, Ge-Schicht aufgetragen und erneut die Widerstände gemessen. Auch hier zeigte sich ein signifikanter Unterschied beider Orientierungsrichtungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 gezeigt.

**Tabelle 5.2** Ergebnisse der Widerstandsmessungen in den verschiedenen Orientierungsrichtungen bei verschiedenen Schichtdicken.

Schichtdicke Ge	Widerstand in $c$ -Richtung	Widerstand in $b$ -Richtung
103 nm	26 M $\Omega$	32 M $\Omega$
206 nm	15 M $\Omega$	18 M $\Omega$

Dass der Widerstand abhängig von der Modulationsrichtung ist, deutet darauf hin, dass die Ladungsdichtewelle auf die Ge-Schicht übertragen wurde. Auch dass sich bei einer Erhöhung der Schichtdicke der Widerstand in beiden Richtungen unterschiedlich verringert, ist ein Anzeichen dafür, dass es sich nicht um einen Messfehler handelt sondern um einen realen Effekt.

Der Widerstand ist in Modulationsrichtung bedeutend geringer als parallel zu Domänenausrichtung. Dieser Effekt lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass es sich bei Ge um einen indirekten Halbleiter handelt. Bei einem indirekten Halbleiter liegen das Maximum im Valenzband (Abbildung gestrichelte Linie) und das Minimum im Leitungsband (Abbildung durchgängige Linie) nicht beim selben  $\underline{q}$ -Wert (Wellenvektor). Damit die Bandlücke im Ge überwunden werden kann, reicht daher ein Photon nicht aus. Es ist ein Phonon nötig, um Ladungsträger in das Leitungsband zu transportieren.

Diese Verschiebung könnte über die Oberflächenladungsdichtewelle realisiert werden. Durch die Überlagerung eines periodischen

Coulombfeldes aus der Ladungsdichtewelle des Substrates mit nicht zu kleinen Wellenvektoren  $\underline{q}$

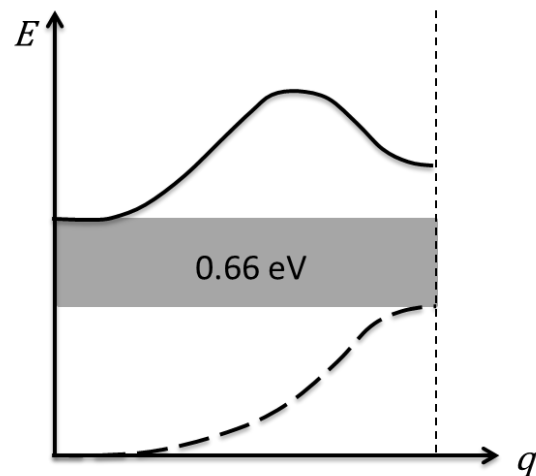


Abbildung 5.2 Schematische Darstellung des E- $q$ -Diagramms von Germanium. Es ist die Energie gegen den Wellenvektor  $q$  aufgetragen und in der Mitte ist die Bandlücke von Germanium skizziert.

$$\underline{q} = \frac{2\pi}{\lambda_{cdw}} \quad (5.1)$$

im Vergleich zum Brillouin-Zonenrand von Germanium, könnte die Bandlücke verringert werden. Dadurch könnte die Leitfähigkeit erhöht und damit der elektrische Widerstand verringert werden.

Aus einer Wellenlänge der Oberflächenladungsdichtewelle  $\lambda_{cdw}$  von ca. 20 nm ergibt sich ein  $\underline{q}$ -Wert von  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . Das reicht vermutlich trotzdem aus, um die Leitfähigkeit geringfügig aber signifikant zu erhöhen.

Diese Vermutung sollte in weiterführenden Untersuchungen detailliert untersucht und überprüft werden. Eine mögliche Verbesserung könnte eine dünnere Ge-Schicht sein, da auch bei Sinterhauf et al. Dünnschichten verwendet wurden. Weiterhin könnten Au-Kontakte in unterschiedlichen Abständen in jeder Orientierungsrichtung angebracht werden, um den Widerstand in verschiedenen Abständen zu messen. Über die Linearität des Widerstandes, in Abhängigkeit vom Abstand der Elektroden zueinander, könnte der Effekt genauer charakterisiert werden.

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die im Volumen bereits nachgewiesenen Nanodomänen an der (100)-Oberfläche von Rb dotiertem  $K_2ZnCl_4$  nachzuweisen und zu visualisieren. Zunächst war angedacht die Oberflächenladungsdichtewelle mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) im Nichtkontakt-Modus darzustellen. Diese erwies sich nicht realisierbar, da ein wichtiger Parameter bei Nichtkontaktmessungen, die Kompensationsspannung, aufgrund der ferroelektrischen Hysterese nicht einstellbar war. Daher wurde sich für einen Umbau des Systems auf Piezoresponse Kraftmikroskopie (PFM), eine Variation des AFM Kontakt-Modus, entschieden. Unter Verwendung einer Testsubstanz (TGS) konnte die Funktionstüchtigkeit des Systems bewiesen werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden mittels Lösungszucht vor Ort hergestellt. Dabei entstand während des Kristallwachstums ein Konzentrationsgradient im Kristall. Der Kristall, auf dem das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit liegt, besaß in der Mitte 5.7 % und am Rand 4 % Rb. Die Konzentration wurde über Flüssigszintillationsmessungen bestimmt. Aufgrund des Konzentrationsgradienten wurden zu jeder Oberfläche individuelle Konzentrationsbestimmungen durchgeführt.

Weiterhin wurden an dem verwendeten Kristall vergleichende, temperaturabhängige Volumenmessungen mittels  $\gamma$ -Diffraction durchgeführt. Diese dienten zur Referenzierung der Domänenbreiten bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen.

Die Präparation einer glatten Oberfläche, wie sie für PFM-Messungen unbedingt erforderlich ist, gestaltete sich herausfordernd, da es sich bei der (100)-Oberfläche nicht um eine Spaltfläche handelt. In verschiedenen Testreihen ergab sich das vorsichtige Abschaben einer dünnen Schicht nach orientiertem Sägen als geeignete Methode.

Mit PFM konnten nun nach sorgfältiger Präparation erstmals Nanostrukturen in einem Bereich  $\leq 10$  nm visualisiert werden. Es zeigten sich wie vorhergesagt wohldefinierte parallele Nanodomänen, deren Breite von der Auslagerungstemperatur abhängig ist. An den meisten Stellen der Probenoberfläche konnte eine Langzeitstabilität der eingefrorenen Nanodomänen bestätigt werden, welche im Bulk bereits bewiesen wurde. Diese Oberflächenstabilität ist die Grundvoraussetzung für weiterführende Experimente. An einigen wenigen Probenstellen wurde ein schnelles Domänenwachstum beobachtet, welches durch Keimwachstumsprozesse ausgelöst wird. Zu Beginn des Wachstumsprozesses konnte die Bildung einer Anti-Stripplens beobachtet werden, wie er von Jankovec und Kawasaki postuliert wurde. Diese Beobachtung einer Anti-Stripplens ist der erste experimentelle Beweis für den vorhergesagten Keimbildungsprozess von topologischen Defekten. Auch die anschließende Vergrößerung der Strukturen, wie sie von Parlinski mittels molekulardynamischen Computersimulationen über ein Spin-Modell modelliert wurde, spiegelte sich in den Messergebnissen wider und ist damit der erste experimentelle Beweis für den theoretisch vorhergesagten Keimwachstumsprozess. Durch diese Beobachtungen konnte die lokale Kinetik an der Oberfläche bestimmt werden. Dass die Kinetik des Systems im Volumen global betrachtet viel langsamer ist, liegt daran, dass es sich hierbei um zwei Kinetiken mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten handelt. Auf der einen Seite Keimbildungsprozesse von topologischen Defekten, die sehr langsam ablaufen, da sich nur selten ein Keim bildet. Andererseits ist das Keimwachstum recht schnell, sobald sich ein Keim gebildet hat. Aufgrund



der geringen Keimbildungsrate und des schnellen Keimwachstums gestaltet es sich als schwierig, diesen Prozess zu beobachten. Trotz dieser Schwierigkeiten ist es in dieser Arbeit gelungen, das Keimwachstum von topologischen Defekten wiederholt zu beobachten.

Durch Langzeitmessungen an der Oberfläche konnte der Umwandlungsprozess beim Übergang von der inkommensurablen in die Kommensurable Phase beobachtet werden. Es wurde gezeigt, dass sich am Ende des Umwandlungsprozesses viele verschiedene Domänengrößen ausbilden, wodurch keine wohldefinierte Domänenstruktur mehr existiert. Ohne diese wohldefinierte Struktur kann kein Reflex mehr im Beugungsbild erzeugt werden. Eine Verbreiterung der Intensitätsverteilung im Beugungsbild lässt auf eine ungleichmäßige Domänenverbreiterung im gesamten Volumen schließen. Was bedeutet, dass der beobachtete Umwandlungsprozess in Laufe der Zeit im gesamten Kristall stattfinden muss. Aufgrund der geringen Keimbildungsrate nimmt die Umwandlung des gesamten Kristalls sehr viel mehr Zeit in Anspruch als die Umwandlung der Oberfläche, was die Unterschiede in der Langzeitstabilität zwischen Volumen und Oberfläche erklärt.

Die Alterung der gesamten Probenoberfläche konnte in Langzeitmessungen beobachtet werden. Hierbei zeigte sich nicht nur eine Vergrößerung der Domänenstruktur im PFM Signal, sondern auch eine Erhöhung der Rauigkeit in der Topographie.

Die vorliegende Arbeit leistet einen erheblichen Beitrag für das Verständnis modulierter Systeme. Sie enthält erstmals die experimentellen Beweise für die theoretisch vorhergesagten Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse von topologischen Defekten an polaren Oberflächen.

## 7 Literaturverzeichnis

- A. Schober (2010): Bestimmung von Konzentrationen in Mischkristallsystemen mit Hilfe von Radioisotopen. Bachelorarbeit.
- A. W. Overhauser (1971): Observability of Charge-Density Waves by Neutron Diffraction. Online verfügbar unter <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.3.3173>, zuletzt geprüft am 30.11.2019.
- Behrendt, K. (2009): Ferroelektrisch modulierte Strukturen im Mischkristallsystem  $K_2ZnCl_4$ - $Rb_2ZnCl_4$ . Diplomarbeit. Göttingen, Göttingen. Institut für Physikalische Chemie.
- Behrendt, K.; Eckold, G. (2017): The role of defects for the lock-in transition and the formation of polar nanodomains in  $A_2BX_4$ -compounds. In: *Phase Transitions* 90, S. 1049–1060. DOI: 10.1080/01411594.2017.1320714.
- Behrendt, Karsten (2016): Der Einfluss von Defekten auf das Schaltverhalten ferroelektrisch modulierter Substanzen. Dissertation. Georg-August-University of Göttingen, Göttingen.
- Bestgen, H. (1986): Direct Observation of Discommensurations in the Incommensurate Superlattice of Ferroelectric  $Rb_2ZnCl_4$  by Transmission Electron Microscopy. In: *Solid State Commun.* 58 (3), S. 197–201.
- Bischof, C.; Possart, W. (1983): Adhäsion: theoretische und experimentelle Grundlagen: Akademie-Verlag.
- Blinc, R.; Dolinsek, J.; Prelovsek, P.; Hamano, K. (1986): Phason Gap in Substitutionally Disordered Incommensurate Systems. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (22), S. 2387–2390.
- Blinc, R.; Levanyuk, A. P. (Hg.) (1985): Incommensurate Phases in Dielectrics 2: Elsevier Publishers.
- Bruce, A. D.; Cowley, R. A. (1978): The theory of structurally incommensurate systems: III. The fluctuation spectrum of incommensurate phases. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11, S. 3609–3630.
- Cowley, R. A. (1996): The phase transition of  $SrTiO_3$ . In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A* (354), S. 2799–2814.
- Cui, Xiaoyang; Troadec, Cedric; Wee, Andrew T. S.; Huang, Yu Li (2018): Surface Nanostructure Formation and Atomic-Scale Templates for Nanodevices. In: *ACS Omega* 3, 2018 (3), S. 3285–3293.
- Cummins, H. Z. (1990): Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases. In: *Phys. Rep.* 185 (5-6), S. 211–409.

- Curie, Jacques; Curie, Pierre (1880): Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. In: *Bulletin de Minéralogie* 3 (4), S. 90–93. DOI: 10.3406/bulmi.1880.1564.
- Damjanovic, Dragan (1997): Logarithmic frequency dependence of the piezoelectric effect due to pinning of ferroelectric-ferroelastic domain walls. In: *Phys. Rev. B* 55 (2), R649-R652. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.R649.
- Eckold, G.; Hagen, M.; Steigenberger, U. (1997): Non equilibrium states in ferroelectrics: time-resolved studies in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *Physica B* 234-236, S. 151–152.
- Eckold, G.; Hagen, M.; Steigenberger, U. (1998): Kinetics of phase transitions in modulated ferroelectrics: Time-resolved neutron diffraction from Kinetics of phase transitions in modulated ferroelectrics: Time-resolved neutron diffraction from  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *Phase Transitions* 67, S. 219–244.
- Eckold, G.; Sobolev, O. (2014): Analytical approach to the 4D-resolution function of three axes neutron spectrometers with focussing monochromators and analysers. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 752 (0), S. 54–64. DOI: 10.1016/j.nima.2014.03.019.
- Elisbihani, K. (2002): Hochauflösende  $\gamma$ -Diffraktometrie zur Untersuchung der Ferroelektrischen Lock-in Phasenumwandlung in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . Dissertation. Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen.
- Elisbihani, K.; Eckold, G. (2004): Electric Field Induced Intermediate Phase Near the Ferroelectric Lock-In Transition in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *Ferroelectrics* 302, S. 115–120. DOI: 10.1080/00150190490453261.
- Elisbihani, K.; Gibhardt, H.; Eckold, G. (2009): Switching behaviour of modulated ferroelectrics I: kinetics of the field-induced lock-in transition of  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *PCCP* 11, S. 3168–3175. DOI: 10.1080/00150190490453261.
- Gesi, Kazuo (1978): Ferroelectricity in  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 45 (4), S. 1431–1432. DOI: 10.1143/JPSJ.45.1431.
- Giessibl (1992): Theory for an electrostatic imaging mechanism allowing atomic resolution of ionic crystals by atomic force microscopy. In: *Physical review. B, Condensed matter* 45 (23), S. 13815–13818. DOI: 10.1103/physrevb.45.13815.
- Giessibl, Franz J. (2003): Advances in atomic force microscopy. In: *Rev. Mod. Phys.* 75 (3), S. 949–983. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.949.
- Gohlke, Werner (1954): Einführung in die piezoelektrische Messtechnik. Hg. v. Geest & Portig. Leipzig.
- Güthner, P.; Dransfeld, K. (1992): Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 61 (9), S. 1137–1139. DOI: 10.1063/1.107693.

- Hamano, K.; Ema, K.; Hirotsu, S. (1981): Effect of impurities on the incommensurate-commensurate phase transitions in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  and  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . In: *Ferroelectrics* 36 (1), S. 343–346. DOI: 10.1080/00150198108218118.
- Hamano, K.; Sakata, H.; Yoneda, K.; Ema, K.; Hirotsu, S. (1988): Effect of purification on Dielectric Properties near the Commensurate-Incommensurate Transition Point of  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *Phase Transitions* 11, S. 279–296.
- Hermann Kolanosky, Norbert Wermes (Hg.) (2016): Teilchendetektoren. Grundlagen und Anwendung. sp: Springer Berlin / Heidelberg.
- Hong, Seungbum; Shin, Hyunjung; Woo, Jungwon; No, Kwangsoo (2002): Effect of cantilever-sample interaction on piezoelectric force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (8), S. 1453–1455. DOI: 10.1063/1.1454219.
- Janner, A.; Janssen, T. (1980): Symmetry of incommensurate crystal phases. 1. Commensurate basic structures. In: *Acta Cryst. A* (36), S. 399–408.
- Janovec, V. (1983a): Linear defects in incommensurate phases. In: *Physics Letters A* 99 (8), S. 384–386. DOI: 10.1016/0375-9601(83)90299-2.
- Janovec, V. (1983b): Linear defects in incommensurate phases. In: *Phys. Lett.* 99A, S. 384–386.
- Justin Raj, C.; Kundu, Swarup; Varma, K. B. R. (2011): Investigation of dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of b-axis grown triglycine sulphate single crystal. In: *Appl. Phys. A* 105 (4), S. 1025–1031. DOI: 10.1007/s00339-011-6541-7.
- Kawasaki, K. (1983): Free-energy barriers in incommensurate modulated phases. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* (16), S. 6911–6920.
- Kim, D. Y.; Hong, J. W.; Kwun, S. I.; Jeong, S. Y. (1998): Atomic force microscopy observation of the ferroelectric domain structure on the (010) cleavage surface of  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *Journal of Vacuum and Science Technology B* (16(4)), S. 2125–2126.
- Leist, J.; Gibhardt, H.; Eckold, G. (2013): Switching kinetics of the ferroelectric transition in  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  studied by stroboscopic  $\gamma$ -ray diffraction. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 25, 465901-1-6.
- Leist, J.; Gibhardt, H.; Hradil, K.; Eckold, G. (2008): Electric field induced anomalies in ferroelectric  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ . In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 415209-1-10.
- Leist, J.; Gibhardt, H.; Hradil, K.; Eckold, G. (2011): Switching behaviour of modulated ferroelectrics: the kinetics of the field induced lock-in transition in  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ . In: *J. Phys.: Condens. Matter* 23, 305901-1-6.
- Mandelis, Andreas (1994): Signal-to-noise ratio in lock-in amplifier synchronous detection: A generalized communications systems approach with applications to frequency, time, and hybrid (rate window) photothermal measurements. In: *Rev. Sci. Instrum.* 65 (11), S. 3309–3323. DOI: 10.1063/1.1144568.

- Mashiyama, H.; Sugimoto, K.; Oohara, Y.; Yoshizawa, H. (1992): Neutron Scattering Study on Phase Transition at 74 K in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 61 (9), S. 3042–3045. Online verfügbar unter <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/61/3042/>.
- Mashiyama, H.; Tanisaki, S.; Hamano, K. (1982): X-Ray Study on the Thermal Hysteresis of the Modulation Wavevector in  $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$ . In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 51 (8), S. 2538–2544.
- McMillan, W. L. (1976): Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge-density wave phase transition. In: *Phys. Rev. B* 14, S. 1496–1502.
- Mikhail, I.; Peters, K. (1979): The Structure of Potassium Tetrachlorozincate. In: *Acta Cryst. B* (35), S. 1200–1201.
- P. Avouris, R. Martel, T. Hertel, and R. Sandstrom (1998): AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals. In: *Appl. Phys. A* (66), S. 659–667.
- Pan, X.; Gleiter, H.; Feng, D. (1990): Dynamic evolution of discommensurations during the commensurate-incommensurate transition in barium sodium niobate. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (11), S. 2603–2623.
- Parlinski, K. (1985): Secondary Order Parameters in the Structural Phase Transitions. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* (58), S. 245–250.
- Parlinski, K. (1987): Molecular-dynamics simulation of a model with incommensurate phases. In: *Phys. Rev. B* 35 (16), S. 8680–8695.
- Parlinski, K. (1988): Molecular-dynamics simulation of incommensurate systems. In: *Computer Physics Report* 8 (8), S. 153–219.
- Parlinski, K. (1990): Evolution of discommensuration patterns in incommensurate phases. In: *Ferroelectrics* 104, S. 73–84.
- Parlinski, K.; Dénoyer, F. (1985): Phenomenological theory of successive phase transitions in  $\text{TMATC-Zn}$ . In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, S. 293–308.
- Parlinski, K.; Dénoyer, F. (1990): Mechanisms of phase transitions between commensurate and incommensurate phases. In: *Phys. Rev. B* 41 (16), S. 11428–11436.
- Parlinski, K.; Dénoyer, F.; Eckold, G. (1991): Molecular-dynamics study of incommensurate phases in a three-dimensional crystal. In: *Phys. Rev. B* 43 (10), S. 8411–8420.
- Parlinski, K.; Ohno, K.; Kawazoe, Y. (1995): Mechanism of commensurate  $k=1/3$ -incommensurate phase transition. In: *Comp. Mat. Sci.* 3, S. 439–447.
- PerkinElmer: 1220 Quantulus Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer, zuletzt geprüft am 07.04.2020.

- Prelovsek, P.; Blinc, R. (1984): Defect and fluctuation effects at the incommensurate-commensurate phase transition in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 17 (4), S. 577. DOI: 10.1088/0022-3719/17/4/003.
- Rugar, D.; Mamin, H. J.; Guethner, P.; Lambert, S. E.; Stern, J. E.; McFadyen, I.; Yogi, T. (1990): Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media. In: *J. Appl. Phys.* 68 (3), S. 1169–1183. DOI: 10.1063/1.346713.
- Saint-Grégore, P. (1990): Domain walls in lock-in phases. In: *Ferroelectrics* (111), S. 97–109.
- Sakata, H.; Hamano, K.; Pan, X.; Unruh, H.-G. (1990): Nucleation and Annihilation of Discommensurations in the First-Order Commensurate-Incommensurate Phase Transition in  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ . In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 59 (3), S. 1079–1092. DOI: 10.1143/JPSJ.59.1079.
- Schneider, J. R. (1983): Characterization of crystals by gamma-ray and neutron diffraction methods. In: *Journal of Crystal Growth* 65 (660-71).
- Sinterhauf, Anna; Traeger, Georg A.; Momeni Pakdehi, Davood; Schädlich, Philip; Willke, Philip; Speck, Florian et al. (2020): Substrate induced nanoscale resistance variation in epitaxial graphene. In: *Nature communications* 11 (1), S. 555. DOI: 10.1038/s41467-019-14192-0.
- Soergel, Elisabeth (2011): Piezoresponse force microscopy (PFM). In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 2011 (46), S. 464003.
- Stern, J. E.; Terris, B. D.; Mamin, H. J.; Rugar, D. (1988): Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope. In: *Appl. Phys. Lett.* 53 (26), S. 2717–2719. DOI: 10.1063/1.100162.
- Tylczynski, Z. (1989): Piezoelectricity and elastic compliance of  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  crystals in temperature range from 12 to 420 K. In: *Ferroelectrics* 100 (1), S. 69–76. DOI: 10.1080/00150198908007901.
- Tylczyński, Z. (1989): Changes in elastic compliance and piezoelectricity at ferroelastic phase transition in  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  crystals. In: *Ferroelectrics* 100, 1989 (1), S. 57–67.
- Unoki, H.; Sakudo, T. (1967): Electron Spin Resonance of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{SrTiO}_3$  with Special Reference to the 110°K Phase Transition. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 23, S. 546–552.
- Unruh, H.-G. (1983): Pinning effects in incommensurately modulated structures. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* (16), S. 3245–3255.
- Wada, M.; Sawada, A.; Ishibashi, Y. (1978): The observation of soft mode in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  by Raman scattering. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* (45(4)), S. 1429–1430.
- Wikipedia (Hg.) (2019): Lock-In-Amplifier - Lock-in-Verstärker. Online verfügbar unter <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=175804706>, zuletzt aktualisiert am 03.12.2019, zuletzt geprüft am 17.12.2019.

- Wolff, P. M. de (1974): The pseudo symmetry of modulated crystal structures. In: *Acta Cryst. A* (30), S. 777–785.
- Yamamoto, A. (1982): Structure factor of modulated crystal structures. In: *Acta Cryst. A* (38), S. 87–92.

## 8 Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy
C	kommensurabel
cdw	Charge-Density-Waves
c-Modus	Kontakt Modus
DC	Diskommensuration
DC-Dichte	Diskommensurationsdichte
GGW	Gleichgewicht
ICP-OES	inductively coupled plasma-optical emission spectrometry
Inc	inkommensurabel
Inc1	Satellit erster Ordnung
Inc3	Satellit dritter Ordnung
KZC	Kaliumzinkchlorid
KRZC	Rubidium dotiertes Kaliumzinkchlorid
LIA	Lock-In Amplifier
nc-Modus	Nichtkontakt Modus
PFM	Piezoresponse Force Microscopy
PMT	photo multiplier tube
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
RZC	Rubidiumzinkchlorid
SFM	Scanning Force Microscopy
TGS	Triglycinsulfat
UHV	Ultra-Hochvakuum
WW	Wechselwirkung



## 9 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.2.1 Schematische Auftragung der freien Enthalpie als Funktion der Polarisation.
- Abbildung 2.3.1 Schematische Darstellung der Auslenkung der Atome in der kommensurablen Phase (C).
- Abbildung 2.3.2 Schematische Darstellung der Auslenkung der Atome in der inkommensurablen Phase (Inc).
- Abbildung 2.3.3 Darstellung der Phase des Ordnungsparameters bei verschiedenen Phasenumwandlungen. Die Pfeile deuten die Polarisation der Domänen an,  $d$  ist die Domänenbreite und  $dW$  ist die Breite der Domänenwand.
- Abbildung 2.3.4 Mit einer dreifachen Überstruktur lassen sich 6 verschiedene Kombinationen der Ausrichtung des Ordnungsparameters, also 6 Domänen darstellen. Die gesamte Ausrichtung der Domänen ist entweder nach oben (links) oder nach unten (rechts), daraus resultiert die Polarisation der Domänen.
- Abbildung 2.3.5 Schematische Darstellung topologischer Defekte, *links* ein Stripple und *rechts* ein Anti-Stripple. Die Zahlen deuten exemplarisch die 6 verschiedenen Domänen an.
- Abbildung 2.4.1 (100)-Projektion von zwei Elementarzellen  $Rb_2ZnCl_4$  (Rb=orange; Zn=blau; Cl=grün) in der Paraphase.
- Abbildung 2.5.1 Schematische Darstellung der Ewald-Kugel.
- Abbildung 3.1.1 Beispiel eines Rb dotierten  $K_2ZnCl_4$  Kristalls (KR 98-2-7).
- Abbildung 3.1.2 Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Domänengröße (Domänenbreite) von der Auslagerungstemperatur eines Kristalls mit 4.5% Rb-Dotierung.
- Abbildung 3.1.3 Wasserfadensäge mit Goniometer (Kapitel 3.2.2) und Proben. Hierbei wird der Kristall mit einem in doppelt destilliertem (bidest) Wasser getränkten Nylonfaden angelöst und so zerschnitten.
- Abbildung 3.1.4 KR 98-2-8 mit den Markierungen der Schnittlinien.
- Abbildung 3.1.5 Orientiert ausgeschnittene Platte aus KR 98-2-8 mit den Markierungen für die weitere Unterteilung der Proben und Benennung der Probenteile.
- Abbildung 3.1.6 Probe aufgeklebt zwischen 2 Metall-blöcken auf dem Probenhalter für das VT AFM von Omicron.
- Abbildung 3.1.7 3D-Darstellung der Topographie eines  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans. Frisch ausgelagerte Probe 2 Wochen nach der Auslagerung.

- Abbildung 3.1.8 3D-Darstellung der Topographie eines  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Scans. Gealterte Oberfläche 8 Monate nach der Auslagerung.
- Abbildung 3.1.9 AFM-Ofen – Widerstansofen mit einem Einschub für einen Probenträger. Die Probe zeigt dabei nach unten. Das Thermoelement wird durch eine Öffnung in der Rückwand des Ofens eingeführt.
- Abbildung 3.1.10 Graphische Auftragung der gemessenen Ofentemperatur gegen die eingestellte Spannung. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Ungenauigkeit des Netzteiles.
- Abbildung 3.2.1 Schematische Darstellung der Messung der Cantileververbiegung über einen Laser und einen positionsempfindlicher Photodetektor.
- Abbildung 3.2.2 Lennard-Jones Potential zur Demonstration der wirkenden Kräfte zwischen Spitze und Probe. Bei den markierten Bereichen handelt es sich um die Potentialbereiche für Kontakt (c) und Nichtkontakt (nc) Modus.
- Abbildung 3.2.3 Schematische Darstellung einer idealisierten Spektroskopie-Kurve.
- Abbildung 3.2.4 Schematische Darstellung eines einfachen Lock-in Verstärkers, wie er in dieser Arbeit zur Anwendung kommt. (Wikipedia 2019)
- Abbildung 3.2.5 Schematische Darstellung des LIA-Signals. Die roten Pfeile deuten Domänen in Phase und die blauen außer Phase an. Das Dreieck symbolisiert die Spitze an.
- Abbildung 3.2.6 a) PFM-Karte eines  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans bei dem zu Scanbeginn zusätzlich UAC = -10 V angelegt und diese dann Schrittweise reduziert wurden, b) zeigt das zugehörige Topographiesignal.
- Abbildung 3.2.7 Schematische Darstellung der Messspitze auf der Probe, mit den verwendeten Scanrichtungen.
- Abbildung 3.2.8 Es ist ein  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  Scan im Kontaktmodus mit einer Scangeschwindigkeit von  $4 \text{ ms/ Punkt}$  und einer Kontaktkraft von  $9 \text{ nN}$  auf der (010)-Fläche dargestellt.
- Abbildung 3.2.9 VT-AFM von Omicron mit Blick auf die Messkammer (rechts großes Fenster).
- Abbildung 3.2.10 Schematische Darstellung des  $\gamma$ -Diffraktometers Garet (Gamma diffractometer for high resolution, multiple environment and time dependence) der Universität Göttingen. Es handelt sich um ein hochauflösendes Einkristall-Diffraktometer. Die Nummern ①-③ zeigen die verschiedenen Quellpositionen an. Position ④ ist die Probenblende, ⑤ der Probentisch mit Goniometer und Kreuztisch, ⑥ die Detektorblenden und ⑦ der Detektor. ⑧ ist der Beam Stop, der den transmittierten Strahl (gestrichelte Linie) auffängt. Die in dieser Arbeit verwendeten  $2\theta$ -Winkel sind im Bereich von  $0.5 - 0.8^\circ$ .
- Abbildung 3.2.11 Schematische Darstellung des Auflösungs-ellipsoiden mit Kennzeichnung eines Longitudinal- und eines Transversal-Scans
- Abbildung 3.2.12 Der Goniometerkopf mit Probenstab und Probe. Mit dem Aufbau ist eine winkeltgenaue Übertragung Schnittebenen auf eine Kristallsäge möglich.

- Abbildung 3.2.13 Skizze des inneren Aufbaus des Closed-Cycle-Heiz-Kryostaten.
- Abbildung 3.2.14  $\gamma$ -Diffraktometer mit Kryostataufbau auf dem Omegatisch.
- Abbildung 3.2.15 Skizze der ( $h0l$ )-Ebene zur Verdeutlichung des Zusammenhanges der verschiedenen Reflexe zueinander. Dargestellt sind die Hauptstrukturreflexe 200, 002 und 202 welche zur Referenzierung nötig sind, der Kommensurable Satellit bei  $2\ 0\ 4/3$ , die Inkommensurablen Satelliten Inc1 bei  $2\ 0\ 4/3-\delta$  und Inc3 bei  $2\ 0\ 3\delta$  und die zugehörigen  $\omega$ -Winkel.
- Abbildung 3.2.16 Schematische Darstellung der Quantulus Messkammer nach dem Handbuch von Perkin Elmer. 1 ist die Umgebungsmessung aus reiner Szintillatorflüssigkeit und 2 die Messung der Probensignale.
- Abbildung 3.2.17 Beispielhafte Darstellung eines reinen  $^{40}\text{K}$ -Signals, eines reinen  $^{87}\text{Rb}$ -Signal und eines Mischsignals einer Probe. Zu erkennen ist dass sich die Signale zwar sehr gut trennen lassen, aber dennoch das  $^{87}\text{Rb}$ -Signal vom  $^{40}\text{K}$ -Signal überlagert wird.
- Abbildung 3.2.18 Rubidium –Kalibrierreihe aus dem Integral der Fläche unter den Kanälen 100-600.
- Abbildung 4.1.1  $3 \times 3\ \mu\text{m}^2$  Scan der (010)-Oberfläche im nc-Modus. Die Scanrichtung ist entlang der kristallographischen [100]-Achse. Die weiße Linie im unteren Drittel des Scans entlang der kristallographischen [100]-Achse deutet die Schnittlinie an, aus der der Graph in Abbildung 4.1.2 entstand. (98-2-7 B21, 02-12-16\_9-1)<sup>2</sup>
- Abbildung 4.1.2 zeigt ein Höhenprofil an der Schnittlinie in Abbildung 4.1.1. Der Höhenunterschied (verdeutlicht durch rote Linien) beträgt ca.  $\frac{1}{2}$  oder einen Gitterparameter ( $b=1.24\ \text{nm}$ ). Die blauen Linien markieren eine schräge Spaltrichtung.
- Abbildung 4.1.3  $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$  Scan der (010)-Oberfläche eines  $(\text{K}_{0.95}\text{Rb}_{0.05})_2\text{ZnCl}_4$  im c-Modus. Die Scanrichtung ist entlang der kristallographischen [001]-Achse. Die weiße Linie in der Mitte des Scans entlang der kristallographischen [100]-Achse deutet die Schnittlinie an, aus der der Graph in Abbildung 4.1.5 entstand. (98-2-8 B4, 13-07-18\_12-1)
- Abbildung 4.1.4 PFM-Karte Abbildung 4.1.3. An der Stelle des Farbwechsels (bei ca. 870 nm) wurde der Funktionsgenerator mit  $\pm 10\ \text{V}$  eingeschaltet.
- Abbildung 4.1.5 Höhenprofil an der Schnittlinie in Abbildung 4.1.3. Der Höhenunterschied beträgt ca.  $\frac{1}{2}$  oder einen Gitterparameter des Gitterparameters  $b$  ( $b=1.24\ \text{nm}$ ). Die blauen Linien markieren die schräge Spaltrichtung aus Abbildung 4.1.6.
- Abbildung 4.1.6 Gitterstruktur  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ . Orange ist Rubidium (Kalium), Blau Zink und Grün Chlor. Auf der linken Seite a) ist eine  $b(a)$ -Projektion zu sehen, auf der rechten Seite b) wurde das Profil um die  $b$ -Achse gedreht.

<sup>2</sup> 98-2-7 B21, 02-12-16\_9-1 Bei dieser Angabe handelt es sich um eine interne Probenbezeichnung. Diese wird hier zum schnelleren wiederfinden der Daten angegeben, falls diese einmal nachverfolgt werden möchten. 98-2-7 gibt wie in Fußnote 1 beschrieben die Kristallbezeichnung an. B gibt die Scanfläche an, 21 (bzw. 7a) bezeichnet das geschnittene Kristallstück und 02-12-16\_9-1 geben das Scandatum, sowie die Scannummer an.

- Abbildung 4.1.7 a) PFM-Karte eines  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans, der mit einer Geschwindigkeit von  $90 \text{ nm/s}$  entlang der kristallografischen  $[010]$ -Achse (horizontale Richtung) und einer Normalkraft von  $F_N = 6 \text{ nN}$  erhalten wurde. Der Scan entlang der kristallografischen  $b$ -Achse aufgenommen. Der Kristall hatte einen Rb-Gehalt von  $4.2 \%$ . b) zeigt die zugehörige Topographie. (98-2-7 A3, 08-09-17\_13-1)
- Abbildung 4.1.8 Linienschnitte durch die a) PFM-Karte und b) Topographie, an der durch den weißen Balken in Abbildung 4.1.7 gekennzeichneten Stelle. Es handelt sich hierbei um eine Mittelung über einen Bereich von  $40 \text{ nm}$ .
- Abbildung 4.1.9 a) PFM-Karte eines  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  Scans, der mit einer Geschwindigkeit von  $90 \text{ nm/s}$  entlang der kristallografischen  $b$ -Achse (horizontale Richtung) und einer Normalkraft von  $F_N = 6 \text{ nN}$  erhalten wurde. Der Kristall hatte einen Rb-Gehalt von  $4.2 \%$ . b) PFM-Karte des zweiten Scans an der gleichen Stelle und mit den gleichen Scan-Einstellungen wie a) mit Ausnahme der Scanrichtung, diese verlief entlang der kristallografischen  $c$ -Achse. Diese ist hier entlang der kristallografischen  $c$ -Achse (vertikale Richtung). (98-2-7 A3, 08-09-17\_14-1)
- Abbildung 4.1.10 a) Linienschnitt durch die PFM-Karte, an der durch den weißen Balken in Abbildung 4.1.9a gekennzeichneten Stelle. b) Linienschnitt durch die PFM-Karte, an der durch den weißen Balken in Abbildung 4.1.9b gekennzeichneten Stelle. Es handelt sich in beiden Fällen hierbei um eine Mittelung über einen Bereich von  $40 \text{ nm}$ .
- Abbildung 4.1.11 PFM-Karte eines  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  mit einer Scangeschwindigkeit von  $40 \text{ nm/s}$  und einer Normalkraft von  $9 \text{ nN}$ . (Scanrichtung entlang der kristallografischen  $b$ -Achse) (98-2-8 A7a, 05-09-18\_2-1)
- Abbildung 4.1.12 Ein Ausschnitt aus der molekulardynamischen Simulation von Parlinski (Parlinski 1987), es zeigt die räumliche Entwicklung des Ordnungsparameters.
- Abbildung 4.2.1 Beispiel für einen Satelliten erster Ordnung ( $2 \times 0 \frac{4}{3} \delta$ ). Hier eines Kristalls mit  $4.5 \%$  Rb gemessen ca. 1 Monat nach der Auslagerung bei  $401 \text{ K}$ .
- Abbildung 4.2.2 Beispiel für den zu Abbildung 4.2.1 zugehörigen Satelliten dritter Ordnung ( $2 \times 0 \frac{3}{8} \delta$ ). Die Intensität des Satelliten dritter Ordnung ist ca.  $1 \%$  von der des Satelliten erster Ordnung. Die Messzeit wurde dementsprechend angepasst.
- Abbildung 4.2.3 Darstellung des Übergangs von einem wohldefinierten Satelliten erster Ordnung über eine Koexistenz-Phase bis hin zur koinzidenten Phase eines Kristalls mit  $0.5 \%$  Rb.
- Abbildung 4.2.4 Dargestellt ist, der Übergang von einem wohldefinierten Satelliten erster Ordnung in eine ungeordnete Zwischenphase eines Kristalls mit  $4.5 \% \pm 0.2\%$  Rb.
- Abbildung 4.2.5 Temperaturabhängigkeit des Misfitparameter  $\delta$ , berechnet aus der Position des Satelliten erster Ordnung  $l_{nc1}$  von drei Kristallstücken mit verschiedenen Rb-Konzentrationen. Zu sehen ist die Veränderung des Misfitparameters mit sinkender Temperatur, bis hin zur Phasenumwandlung, welche durch das Abknicken der Kurve gekennzeichnet ist.

- Abbildung 4.3.1 Darstellung der Domänenbreite in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur. In schwarz sind die *aus* deny-Diffraktiondaten berechneten Misfitparameter für 4.5 % Rb dargestellt. Die roten Datenpunkte zeigen die Ergebnisse der PFM-Messungen
- Abbildung 4.3.2 a) 200 x 200 nm<sup>2</sup> PFM-Karte eines Kristallstücks mit 4.2 % ± 0.2% Rb, ausgelagert bei 368 K. Die Scanrichtung ist entlang [001]. Es ergab sich eine mittlere Domänenbreite von 18.6 nm. (98-2-7 A3, 12-09-17\_65-1) b) 200 x 200 nm<sup>2</sup> PFM-Karte eines Kristallstücks mit 4.7 % ± 0.2% Rb, ausgelagert bei 389 K. Die Scanrichtung ist entlang [010]. Es ergab sich eine mittlere Domänenbreite von 11.4 nm. (98-2-8 A7b, 24-09-18\_5-1) c) 200 x 200 nm<sup>2</sup> PFM-Karte eines Kristallstücks mit 4.3 % ± 0.2% Rb, ausgelagert bei 402 K. Die Scanrichtung ist entlang [001]. Es ergab sich eine mittlere Domänenbreite von 10.0 nm. (Die Neigung der Domänen resultiert aus der thermischen Drift) (98-2-8 A8a, 13-03-19\_41-1).
- Abbildung 4.3.3 Schematische Skizze eines Kristallstückes von 1.5 x 2.0 mm<sup>2</sup>. Die kleineren Quadrate stellen den Scanbereich von 20 x 20 μm<sup>2</sup> dar.
- Abbildung 4.3.4 in a-d ist eine kleine Auswahl an Bildern einer Dauermessung über 2 Wochen an der gleichen Probenstelle dargestellt, wie sie an den meisten Probenstellen des Kristallstücks zu finden sind. Es handelt sich hierbei jeweils um 250 x 250 nm<sup>2</sup> Scans mit einer mittleren Domänenbreite von 10 ± 1 nm. (a-c: Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, d: Scanrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse)
- Abbildung 4.3.5 Tag 1 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines 100 x 100 nm<sup>2</sup> Scans mit Domänen von 7 nm Breite. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 05-09-18\_2-1)
- Abbildung 4.3.6 Tag 2 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines 250 x 250 nm<sup>2</sup> Scans mit Domänen von 20 nm Breite. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse) (98-2-8 A7a, 06-09-18\_5-1)
- Abbildung 4.3.7 Tag 3 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines 250 x 250 nm<sup>2</sup> Scans mit Domänen von 26 nm Breite. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 07-09-18\_4-1)
- Abbildung 4.3.8 Tag 8 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines 500 x 500 nm<sup>2</sup> Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 12-09-18\_11-1)
- Abbildung 4.3.9 Tag 9 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines 500 x 500 nm<sup>2</sup> Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 13-09-18\_4-1)
- Abbildung 4.3.10 Tag 10 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines 500 x 500 nm<sup>2</sup> Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 14-09-18\_13-1)
- Abbildung 4.3.11 Tag 13 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines 500 x 500 nm<sup>2</sup> Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 17-09-18\_6-1)
- Abbildung 4.3.13 Tag 14 der Langzeitmessungen: PFM-Karte eines 1000 x 1000 nm<sup>2</sup> Scans. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 18-09-18\_13-1)

- Abbildung 4.3.14 Graphische Darstellung der mittleren Anzahl an Domänen bezogen auf 100 nm an den verschiedenen Messtagen.
- Abbildung 4.3.15 Darstellung eines Anti-Stripples an Tag 8 der Messreihe. (500 x 500 nm<sup>2</sup>, Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 12-09-18\_10-1)
- Abbildung 4.3.16 Ausschnitt aus der molekulardynamischen Computersimulation von Parlinski (Parlinski 1987).
- Abbildung 4.3.17 PFM-Karte eines 1000 x 1000 nm<sup>2</sup> Scans von Tag 14 der Langzeitmessungen. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-8 A7a, 18-09-18\_6-1)
- Abbildung 4.3.18 Ausschnitt aus der molekulardynamischen Computersimulation von Parlinski (Parlinski 1987).
- Abbildung 4.3.19 500 x 500 nm<sup>2</sup> Scan einer lange gelagerten Probe. (Scanrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse) (98-2-7 A1, 01-08-17\_18-1)
- Abbildung 4.3.19 Darstellung der Topgraphie zu Abbildung 4.3.18.
- Abbildung 5.1 Schematische Darstellung der (100)-Oberfläche des untersuchten Kristalls. Die hellgrauen Streifen symbolisieren die Domänenstruktur. Die dunkelgrauen Rechtecke stellen die Goldkontakte dar und das gestrichelte Quadrat zeigt die Germaniumschicht an.
- Abbildung 5.2 Schematische Darstellung des E-*q*-Diagramms von Germanium. Es ist die Energie gegen den Wellenvektor *q* aufgetragen und in der Mitte ist die Band-lücke von Germanium skizziert.



# Danksagung

Zuerst danke ich Prof. Dr. Götz Eckold für die Bereitstellung der vorliegenden Arbeit, für die anregenden fachlichen Diskussionen zu diesem Thema und für die aufbauenden Worte wann immer ich sie brauchte.

Besonderer Dank gilt auch Dr. Friedrich Güthoff, der mich stets mit seiner fachlichen Kompetenz unterstützte. Sei es bei Messungen, bei Umbauten am AFM oder auch beim Korrekturlesen dieser Arbeit hat er sich immer Zeit genommen. Auch außerfachliche Gespräche bei Kaffee und Keksen waren für mich stets eine willkommene Ablenkung.

Ich bedanke mich hiermit auch bei Patrick Kirscht, der mir mit Ratschlägen, bei technischen Angelegenheiten und Messungen am  $\gamma$ -Diffraktometer stets hilfreich zur Seite stand. Auch mit interessanten außerfachlichen Diskussionen sorgten er und viele andere Kollegen für ein angenehmes Arbeitsklima. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch bei den freundlichen Kollegen im Arbeitskreis Dr. Holger Gibhardt, Dr. Steffen Schwesig, Dr. Fabian Ziegler und Michael Schlote.

Weiterhin möchte ich Josef Schikowski für die Durchführung der Flüssigszintillationsspektroskopie-Messungen danken.

Ich danke auch allen Mitarbeitern der Werkstätten, ohne deren technisches know-how und schnelle und präzise Realisierung aller von mir gewünschter Arbeiten eine reibungslose Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meine Freunden, allen voran meinen Eltern, Christine und Thomas Kofahl, ohne deren Unterstützung ich manches Mal aufgegeben hätte. Auch meinen besten Freundinnen Esther und Sabrina, die immer an mich geglaubt haben möchte ich von Herzen danken.





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Claudia Kofahl
Geburtsdatum	06.02.1987
Geburtsort	99734 Nordhausen

## Schul- und Ausbildung

08.1993 – 07.2003	Schulbesuch in Nordhausen, Fachoberschulreife
08.2003 – 01.2007	Ausbildung zur Chemielaborantin mit Abschluss an der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld am Institut für Metallurgie
08.2007 – 07.2008	Staatliche Berufsbildende Schule 2, Nordhausen Fachoberschule Typ 1/ Fachrichtung Technik, Fachhochschulreife

## Studium und Berufstätigkeit

02.2007 – 07.2007	Chemielaborantin an der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld
08.2008 – 01.2012	Bachelorstudium angewandte Chemie an der FH Aachen Vertiefungsrichtung: Umweltanalytik  Thema der Bachelorarbeit: „Hochempfindliche Bestimmung der organischen und anorganischen Kohlenstoff Fraktion in Feinstaubproben mittels CRD-Spektroskopie“, durchgeführt am Forschungszentrum Jülich
04.2012 – 07.2014	Masterstudium Chemie an der Universität Rostock  Thema der Masterarbeit: „Bau und Kalibrierung einer HNCO-Quelle“, durchgeführt am Forschungszentrum Jülich
08.2014 – 04.2015	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Forschungszentrum Jülich
04.2016 – 07.2020	Promotionsstudium Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen am Institut für Physikalische Chemie