

Mechanisches Polen von
ferroelektrischen
P[VDF-TrFE]-Dünnschichten

DISSERTATION

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften (*Dr. rer. nat.*)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der

MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG,

vorgelegt von

Herrn Robert Roth

geb. am 25.09.1987 in Halle (Saale)



*Das Siegel der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
als 10 μm große ferroelektrische Domäne in einer
P[VDF-TrFE]-Schicht (PFM-Phasenbild).*

1. Gutachter: Prof. Dr. Kathrin Dörr
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolf Widdra
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Gutachter: Prof. Dr. Doru C. Lupascu
Universität Duisburg-Essen
- Eingereicht am: 09.04.2020
Verteidigt am: 16.07.2020

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Publikationsliste	vii
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Materialspezifische Grundlagen	5
2.1.1. Ferroelektrizität	5
2.1.2. Polyvinyliden-Fluorid (PVDF)	7
2.1.3. Kristallisation von PVDF	7
2.1.4. Polyvinylidenfluorid- <i>co</i> -Trifluoroethylen (P[VDF-TrFE])	10
2.1.5. Ferroelektrische Eigenschaften und Polarisierung	12
2.1.6. Weitere ferroische Eigenschaften	19
2.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	21
2.2.1. Funktionsweise	21
2.2.2. Kraftwechselwirkung und Signaldetektion	23
2.2.3. Kontakt-Modus	26
2.2.4. Weitere Topographische Modi	28
2.2.5. Piezokraftmikroskopie (PFM)	31
2.2.6. Weitere elektrische Modi	43
2.3. Weitere experimentelle Methoden	46
2.3.1. Rasterelektronenmikroskopie	46
2.3.2. Röntgendiffraktometrie	48
3. Probenmaterial, Präparation und Eigenschaften	51
3.1. Herstellung und Eigenschaften des verwendeten P[VDF-TrFE]-Materials . . .	51
3.2. Oberflächen- und Schichtcharakterisierung	53
4. Elektrisches Polen	59
4.1. Schaltfelder	59
4.2. Nachweis der Ferroelektrizität	60
4.3. Vertikale Amplitudenverstärkung und effektives d_{33}	64
4.4. Laterales Polen durch elektrische Felder	65

5. Mechanisches Polen	67
5.1. Das Phänomen	67
5.1.1. Ausrichtung der Polarisierung und Erhöhung der piezoelektrischen Antwort in der Ebene	67
5.1.2. Bestimmung der Polarisationsrichtung und des Vorzeichens der effektiven lateralen piezoelektrischen Konstante	71
5.1.3. Manipulation der lateralen Polarisationsrichtungen	73
5.1.4. Erzeugung scharf definierter Domänenwände mit verschiedenen Winkeln und Mechanisches Schreiben	75
5.1.5. Erzeugung komplexer Domänenmuster	79
5.1.5.1. Komplexe Muster durch elektrische Vorpolung	79
5.1.5.2. Komplexe Muster durch Mechanisches Schreiben	81
5.1.5.3. Erzeugung beliebiger Polarisationsrichtungen in der Ebene	84
5.1.5.4. Erzeugung des Landau-Musters	86
5.2. Physikalischer Mechanismus	88
5.2.1. Ausschluss verschiedener Erklärungsansätze	88
5.2.2. Modell des ferroelastischen Polarisierungsschaltens in P[VDF-TrFE]	91
5.2.3. Beobachtungen zur Polarisationsausrichtung bei bewegter Messspitze	96
5.2.4. Modell der Polarisationsausrichtung bei bewegter Messspitze	100
5.3. Untersuchung weiterer Einflüsse	102
5.3.1. Variation der Schichtdicke	102
5.3.2. Variation des Zeilenabstandes	104
5.3.3. Variation der Kraft	106
5.3.4. Veränderung der Spitzenqualität	109
5.3.5. Gezielte Variation des Spitzenradius	110
5.3.6. Abhängigkeit des Mechanischen Polens von der Rauigkeit	114
5.3.7. Variation der <i>Slow</i> - und <i>Fast</i> -Scan-Geschwindigkeit	117
5.3.8. Mechanisches Polen im Hochvakuum	120
6. Elektrisches Schalten in mechanisch gepolten Bereichen	123
6.1. Vertikale und laterale Polarisierungsumkehr durch elektrisches Schalten	123
6.2. Leitfähigkeit der Domänenwände	127
7. Anwendungsmöglichkeiten	131
7.1. Langzeitstabilität der Domänenstruktur	131
7.2. Erhöhung der piezoelektrischen Antwort	132
7.3. Komplexe Domänenmuster und Erzeugung definierter Domänenwände	134
8. Zusammenfassung und Ausblick	137
Anhang	141
A. Verwendete Rasterkraftmikroskope	141
A.1. Multimode 8	141

A.2.	Dimension 3000	142
A.3.	MFP3D	143
A.4.	NTEGRA Aura	144
B.	Verwendete Messspitzen	147
B.1.	Cantilever zur Topographiemessung	147
B.2.	Cantilever für die Piezokraftmikroskopie und andere elektrische Modi	149
C.	Allgemeingültige Farbkonventionen für AFM-Bilder	153
C.1.	Verwendete Farbskalen	153
C.2.	Farbkonventionen für den PFM-Kontrast von P[VDF-TrFE]	153
C.3.	Farbkonventionen für den EFM-Kontrast	153
D.	Standardparameter für PFM, EFM und C-AFM	155
D.1.	Piezoresponse Force Microscopy	155
D.2.	Elektrostatische Kraftmikroskopie	167
D.3.	Leitfähige Kraftmikroskopie	169
D.4.	Bildlisten	171
E.	Untersuchte Proben	172
F.	Zusatzmaterial zu den Kapiteln 3 bis 7	173
F.1.	Zusatzmaterial zu Kapitel 3	173
F.2.	Zusatzmaterial zu Kapitel 4	177
F.3.	Zusatzmaterial zu Kapitel 5	179
F.4.	Zusatzmaterial zu Kapitel 6	199
F.5.	Zusatzmaterial zu Kapitel 7	202
G.	Interessante Bilder	206
Literaturverzeichnis		215
Abkürzungsverzeichnis		231
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis		233
Danksagung		239
Lebenslauf		241
Eidesstattliche Erklärung		243

Publikationsliste

- [1] **R. Roth**, M. Koch, A. D. Rata, T. Thurn-Albrecht und K. Dörr. „Ferroelastic poling of four polarization states in ferroelectric PVDF-TrFE films“. In Vorbereitung.
- [2] T. Band, A. D. Rata, **R. Roth**, S. G. Ebbinghaus und K. Dörr. „Nanoscale Resistive Switching in Ultrathin $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Bilayer“. *Phys. Status Solidi B* (2020), 1900609. DOI: 10.1002/pssb.201900609.
- [3] A. Herklotz, S. F. Rus, N. Balke, C. Rouleau, E.-J. Guo, A. Huon, S. KC, **R. Roth**, X. Yang, C. Vaswani, J. Wang, P. P. Orth, M. S. Scheurer und T. Z. Ward. „Designing Morphotropic Phase Composition in BiFeO_3 “. *Nano Lett.* **19** (2019), 1033. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b04322.
- [4] N. Quandt, F. Syrowatka, **R. Roth**, L. Bergmann, K. Dörr und S. G. Ebbinghaus. „Spin coating of epitaxial $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ thin films on single crystalline (001)- SrTiO_3 “. *Mater. Chem. Phys.* **229** (2019), 453. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.03.012.
- [5] **R. Roth**, M. Koch, J. Schaab, M. Lilienblum, F. Syrowatka, T. Band, T. Thurn-Albrecht und K. Dörr. „Aligning in-plane polarization multiplies piezoresponse in P(VDF-TrFE) films on graphite“. *New J. Phys.* **20** (2018), 103044. DOI: 10.1088/1367-2630/aae8b6.
- [6] **R. Roth**, E. J. Guo, M. Rafique und K. Dörr. „Field-Polarity-Dependent Domain Growth in Epitaxial BaTiO_3 Films“. *Phys. Status Solidi B* **255** (2018), 1700486. DOI: 10.1002/pssb.201700486.
- [7] T. Pfeiffer, D. Enke, **R. Roth** und H. Roggendorf. „Hydrothermal Dissolution of Opal in Sodium Hydroxide Lyes for the Synthesis of Water Glass“. *Adv. Chem. Engineer. Sci.* **07** (2017), 76. DOI: 10.4236/aces.2017.71007.
- [8] N. Quandt, F. Syrowatka, **R. Roth** und S. G. Ebbinghaus. „Anisotropic crystallite growth and magnetic properties of $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Mg}, \text{Cu}$) thin films prepared by spin-coating of N,N -dimethylformamide/acetic acid-solutions“. *Thin Solid Films* **636** (2017), 573. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.06.012.

- [9] T. Walther, N. Quandt, R. Koefenstein, **R. Roth**, M. Steimecke und S. G. Ebbinghaus. „BaTiO₃-CoFe₂O₄-BaTiO₃ trilayer composite thin films prepared by chemical solution deposition“. *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** (2016), 559. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.009.
- [10] N. Quandt, **R. Roth**, F. Syrowatka, M. Steimecke und S. G. Ebbinghaus. „Spin-Coating and Characterization of Multiferroic $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}$) / BaTiO₃ Bilayers“. *J. Solid State Chem.* **233** (2016), 82. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.10.010.
- [11] I. Stolte, M. Fischer, **R. Roth**, S. Borreck und R. Androsch. „Morphology of Form I' crystals of polybutene-1 formed on melt-crystallization“. *Polymer* **63** (2015), 30. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.02.034.
- [12] H. Roggendorf, M. Fischer, **R. Roth** und R. Godehardt. „Influence of Temperature and Water Vapour Pressure on Drying Kinetics and Colloidal Microstructure of Dried Sodium Water Glass“. *Adv. Chem. Engineer. Sci.* **5** (2015), 72. DOI: 10.4236/aces.2015.51008.
- [13] E. J. Guo, **R. Roth**, S. Das, A. Herklotz und K. Dörr. „Strain-induced improvement of retention loss in PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ films“. *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015), 072904. DOI: 10.1063/1.4913421.
- [14] E. J. Guo, **R. Roth**, A. Herklotz, D. Hesse und K. Dörr. „Ferroelectric 180° Domain Wall Motion Controlled by Biaxial Strain“. *Adv. Mater.* **27** (2015), 1615. DOI: 10.1002/adma.201405205.
- [15] E. J. Guo, **R. Roth**, S. Das und K. Dörr. „Strain induced low mechanical switching force in ultrathin PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ films“. *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014), 012903. DOI: 10.1063/1.4889892.
- [16] S. F. Rus, A. Herklotz, **R. Roth**, L. Schultz und K. Dörr. „Thickness dependence of the magnetoelastic effect of CoFe₂O₄ films grown on piezoelectric substrates“. *J. Appl. Phys.* **114** (2013), 043913. DOI: 10.1063/1.4816686.
- [17] M. Rafique, A. Herklotz, E.-J. Guo, **R. Roth**, L. Schultz, K. Dörr und S. Manzoor. „Annealing control of magnetic anisotropy and phase separation in CoFe₂O₄-BaTiO₃ nanocomposite films“. *J. Appl. Phys.* **114** (2013), 233910. DOI: 10.1063/1.4849915.
- [18] E. J. Guo, A. Herklotz, **R. Roth**, M. Christl, S. Das, W. Widdra und K. Dörr. „Tuning the switching time of BiFeO₃ capacitors by electrodes' conductivity“. *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013), 022905. DOI: 10.1063/1.4813419.

1. Einleitung

Ferroelektrische Materialien sind im täglichen Leben aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungen weit verbreitet und schon viel untersucht worden [1]. Im Bereich der Ferroelektrika bilden die ferroelektrischen Polymere eine noch recht junge Untergruppe. Bekannteste Vertreter sind auf Polyvinylidenfluorid (PVDF) basierende Materialien, wie z. B. Polyvinylidenfluorid-co-Trifluoroethylen (P[VDF-TrFE]). Sie sind sehr attraktive Kandidaten für ein vielfältiges Anwendungsspektrum und heutzutage bereits in vielen Bereichen vertreten [2–4]. Sie besitzen gute piezoelektrische, dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften, haben geringe Leckströme und eine kleine akustische Impedanz [2, 5]. Im Vorteil zu den marktbeherrschenden oxidbasierten Ferroelektrika sind sie kostengünstig nahe der Raumtemperatur herstellbar, mechanisch flexibel, optisch transparent und biokompatibel [6–9].

P[VDF-TrFE] ist jedoch semikristallin und besitzt daher im Vergleich zu den Oxidferroelektrika eine viel geringere kristalline Ordnung. Es existieren amorphe Bereiche zwischen den Kristalliten und die Kristallite sind unterschiedlich orientiert. Zudem ist die Polarisierung im Ausgangszustand sowohl in dicken Proben als auch in dünnen Schichten ungeordnet. Dies verringert die im Vergleich zu Oxiden schon geringeren effektiven piezoelektrischen und dielektrischen Koeffizienten nochmals stark durch die Kompensationseffekte. Zur daher notwendigen Verbesserung der Dipolausrichtung gibt es mehrere mögliche Ansätze:

1. die dreidimensionale Ausrichtung kristalliner Lamellen im Material in eine spezifische Richtung, oder
2. die Orientierung (Polung) der Polarisierung nicht ausgerichteter Lamellen wie in einer polykristallinen Keramik.

Zur Untersuchung dieser Ansätze gibt es neben makroskopischen Methoden [10–12] auch lokale Möglichkeiten mittels der Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) und insbesondere der Piezokraftmikroskopie (*piezoresponse force microscopy*, PFM) – einem bewährten Werkzeug zur nanoskopischen Analyse und Modifikation von ferroelektrischen Eigenschaften dünner Schichten. Auch an P[VDF-TrFE] wurden bereits viele PFM-Studien veröffentlicht (z. B. [13–16]), diese betrachten jedoch oft nur die vertikale Polarisationskomponente.

Zum Verfolgen des ersten Ansatzes, der gezielten Lamellenausrichtung, gibt es neben der mechanischen Neuorientierung einer bestehenden kristallinen Lamellenstruktur in dünnen Schichten [17] sowie der gezielten Erzeugung faserartiger „Nanodrähte“ [18] auch den Versuch des epitaktischen Kristallwachstums auf einem geeigneten Substrat [19–21]. Hierbei gibt es Fortschritte, aber bisher konnte epitaktisches Wachstum nur in Schichten mit wenigen Nanometern Dicke beobachtet werden. Weitere Versuche der Ausrichtung gibt es durch die Forschung an verschiedenen Substraten [20, 22, 23].

Doch bereits die Verfolgung des zweiten Ansatzes, der Polarisationsausrichtung innerhalb der bestehenden kristallinen Lamellenstruktur, kann zu sehr respektablen piezoelektrischen Koeffizienten führen, wie in dieser Arbeit anhand der dreidimensional definierten

Polung der Polarisierung gezeigt wird. Durch elektrisches Polen mit Elektroden oder der Kraftmikroskop-Spitze kann eine vertikale Polarisationsausrichtung leicht erreicht werden. Die laterale Polarisationsausrichtung ist hingegen kompliziert und in der Literatur bisher kaum betrachtet worden, womit die Möglichkeiten des Materials in dieser Richtung kaum ausgeschöpft sind. Eine Möglichkeit der Polarisationsausrichtung bietet die Verwendung von in-plane-Elektroden. Diese erlaubt jedoch keine lokale Modifikation und erfordert die Bedeckung von Oberflächenbereichen mit dem Elektrodenmaterial, womit diese Technik für viele Anwendungen nicht geeignet ist. Weiterhin gibt es die lokale laterale Schaltung der Polarisierung durch Nutzung des elektrischen *Tip-Trailing*-Felds [24]. Hierbei sind vertikale und laterale Polarisationskomponenten jedoch nicht unabhängig voneinander schaltbar. Die hohen elektrischen Streufelder stören außerdem die Umgebung. (In dieser Arbeit wird das laterale Schalten mit dem *Tip-Trailing*-Feld zum Vergleich ebenfalls untersucht.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode zur rein mechanisch verursachten Ausrichtung der lateralen Polarisierung mithilfe einer Kraftmikroskopspitze vorgestellt, die auf einem vorher unbekanntem Phänomen des mechanischen Polarisierungsschaltens in P[VDF-TrFE]-Schichten beruht. Damit wurde eine mehr als vierfach erhöhte piezoelektrische Antwort in der Schichtebene erreicht und Domänen dreidimensional einheitlicher Polarisationsrichtung mit Größen von ca. 20 nm bis zu mehreren Mikrometern erzeugt. Das mechanische „Schreiben“ komplexer Domänenmuster mit verschiedenen Arten von Domänenwänden war ebenfalls möglich. Teile der Ergebnisse dieser Arbeit sind 2018 veröffentlicht worden [25]. Eine weitere Veröffentlichung liegt derzeit als Manuskript vor.

Im Grundlagenteil (**Kap. 2**) werden zunächst die hier erforderlichen Eigenschaften von P[VDF-TrFE] ausgehend von PVDF sowie seine ferroelektrischen und ferroelastischen Charakteristika beschrieben. Anschließend werden die notwendigen methodischen Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie und weiterer verwendeter Techniken vorgestellt, wobei besonders auf die Piezokraftmikroskopie eingegangen wird. In **Kap. 3** werden die untersuchten Proben hinsichtlich ihrer Herstellung und struktureller Eigenschaften beschrieben. Die Herstellung von P[VDF-TrFE]-Schichten wurde in der Gruppe der *Experimentellen Polymerphysik* bereits durch N. Shingne [26] und M. Koch [27] untersucht und war nicht Gegenstand der Arbeit; die hier verwendeten Proben wurden von M. Koch hergestellt. Zur Untersuchung der kristallinen Mikrostruktur und der Lamellenausrichtung sind die Ergebnisse von [26, 27] durch weitere Messungen ergänzt worden (siehe Kap. 3). In **Kap. 4** werden die Ferroelektrizität, Schaltfelder sowie die vertikale Polarisationsausrichtung und die Amplitudenerhöhung durch vertikales elektrisches Polen behandelt.

Den größten Themenblock bildet **Kap. 5**, in dem der neu entwickelte Modus des MECHANISCHEN POLENS eingeführt wird. Hierzu werden zunächst die experimentell gewonnenen Erkenntnisse zur Ausrichtung der lateralen Polarisierung sowie deren Modifikation besprochen. Anschließend wird ein Erklärungsansatz auf der Grundlage des ferroelastischen Effekts diskutiert. Abschließend werden experimentelle Ergebnisse zu weiteren Einflussfaktoren vorgestellt. In **Kap. 6** wird die Domänenmodifikation mittels elektrischem Nachpolen in mechanisch gepolten Bereichen beschrieben. **Kapitel 7** versucht Ideen für Anwendungsmöglichkeiten, die sich durch das Mechanische Polen ergeben, darzustellen. Zuletzt werden in **Kap. 8** die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und im Ausblick weitere Untersuchungsmöglichkeiten diskutiert. Abgeschlossen wird die vorliegende Arbeit durch den Anhang, der ergänzende Informationen und Bilder zu den Hauptkapiteln, Übersichten der Proben, Messspitzen und Kraftmikroskope, Hinweise zum Messen und weiteres Bildmaterial enthält.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Mechanische Polen hat ein großes Potential sowohl für

weiterführende wissenschaftliche Untersuchungen als auch für Bauteil-Anwendungen, die auf einer großen piezoelektrischen oder dielektrischen Reaktion in der Schichtebene von P[VDF-TrFE] beruhen, da sich diese durch die ausgerichtete Polarisierung stark verbessern lassen. Dazu gehören beispielsweise elastisch gekoppelte Heterostrukturen, die die mechanische Dehnung in der Schichtebene aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts von P[VDF-TrFE] für eine Aktuatorfunktion oder eine magnetoelektrische Kopplung zur Manipulation eines Magneten nutzen.

Diese Arbeit ist im Rahmen einer Kooperation der Fachgruppen *Funktionale Oxidische Grenzflächen* und *Experimentelle Polymerphysik* des Instituts für Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg entstanden.

2. Grundlagen

2.1. Materialspezifische Grundlagen

Ferroelektrische Polymere werden seit mehreren Jahrzehnten hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften intensiv untersucht. Im folgenden Kapitel sollen daher lediglich die für die vorliegende Arbeit wichtigen Grundlagen betrachtet und kurz dargestellt werden. Einen weiterführenden Überblick über die Thematik sowie Anwendungsmöglichkeiten und neue Entwicklungen bieten verschiedene Übersichts-Artikel, z.B. von M. A. Marcus 1982 [2], A. J. Lovinger 1983 [28], T. Furukawa 1989 [7], R. Kepler et al. 1992 [5], E. Fukada 2000 [29] und W. Xia et al. 2018 [30] sowie die Bücher von T. T. Wang et al. 1988 [31] und H. S. Nalwa 1995 [32]. Zunächst werden jedoch einige grundlegende Betrachtungen zur Ferroelektrizität ausgeführt, um auf diese im weiteren Verlauf der Arbeit zurückgreifen zu können.

2.1.1. Ferroelektrizität

Die Ferroelektrizität wurde erstmals 1921 am Seignettesalz beobachtet [33]. Zumeist sind Ferroelektrika harte Feststoffe. Bekannteste Vertreter der heutigen Zeit sind oxidische Keramiken, wie zum Beispiel Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Bleizirkonattitanat ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$). Es gibt aber auch Materialien anderer Klassen, die ferroelektrische Eigenschaften aufweisen, z. B. einige Flüssigkristalle und einige Polymere.

Allgemein kann ein Material als Ferroelektrikum beschrieben werden, wenn es eine spontane dielektrische Polarisierung besitzt und diese in einem externen elektrischen Feld umschaltbar ist. Die Polarisierung P setzt sich aus der Summe aller elementar bestehenden elektrischen Dipolmomente einer Volumeneinheit zusammen, die aufgrund einer spontanen Ladungstrennung innerhalb eines Kristalls entstehen.¹ Durch Anlegen eines ausreichend starken externen elektrischen Feldes können alle Dipole ausgerichtet werden, wodurch die Polarisierung bis zu einem Maximum – der Sättigungspolarisierung P_S – ansteigt (siehe Abb. 2.1). Nach Abschalten des externen Feldes bleibt in einem Ferroelektrikum eine gewisse Polarisierung bestehen, die remanente Polarisierung P_R . Wird ein elektrisches Feld in Gegenrichtung angelegt, wird die Polarisierung bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke E_C umgeschaltet. Dieses Verhalten der Polarisierung in einem externen elektrischen Feld E ergibt eine Hystereseschleife [2], deren prinzipieller Verlauf in Abb. 2.1 gezeigt ist.

Ferroelektrische Kristalle bilden Domänen aus. Dies sind Bereiche mit einheitlich ausgerichteter Polarisierung, die je nach Material und Herstellungsbedingungen wenige Nanometer bis zu einigen Mikrometern groß sein können. Die Polarisierungsrichtung unterscheidet sich von Domäne zu Domäne. Der Übergangsbereich zwischen zwei Domänen wird als Domänenwand bezeichnet und ist üblicherweise wenige Nanometer breit. Sowohl das Vorhandensein von Domänenwänden als auch die Größe und Form von Domänen können die elektrischen und mechanischen Eigenschaften eines Materials stark beeinflussen. Für genauere und ergänzende Erläuterungen wird auf A. S. Sonin et al., M. E. Lines et al. und K. Rabe et al. [34–36]

¹In der vorliegenden Arbeit sind bei Erwähnung von Dipolen immer elektrische Dipole gemeint.

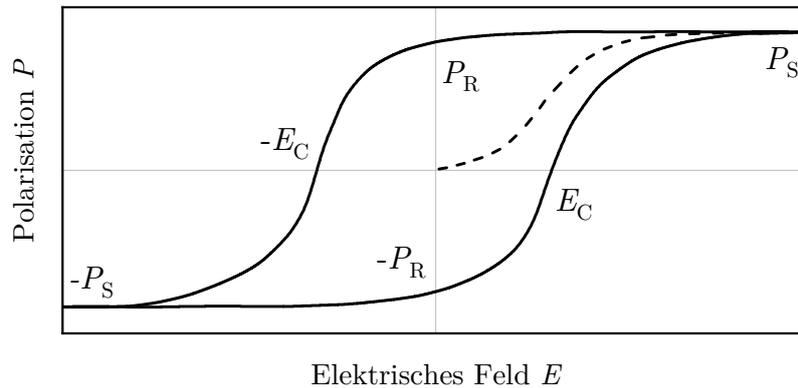


Abb. 2.1.: Beispiel einer Hystereseschleife, eingezeichnet sind Ursprungskurve (gestrichelt), Sättigungspolarisation P_S , remanente Polarisation P_R und Koerzitivfeldstärke E_C .

verwiesen. In der vorliegenden Arbeit werden dünne ferroelektrische Filme untersucht, in denen sich die Eigenschaften im Vergleich zu dicken, voluminösen Proben desselben Materials stark unterscheiden können. Eine Übersicht zu ferroelektrischen Dünnschichten bieten N. Setter et al. [37].

Alle Ferroelektrika sind auch piezo- und pyroelektrisch [38, 39]. Die Pyroelektrizität beschreibt die Polarisationsabhängigkeit von der Temperatur. Die Piezoelektrizität beschreibt die Ladungstrennung polarer Kristalle aufgrund einer mechanischen Dehnung und wurde erstmals 1880 durch J. Curie et al. entdeckt [40]. Mathematisch formuliert bedeutet dies, dass die Dehnung t_j des Materials über den piezoelektrischen Koeffizienten d_{ij} proportional zu einer angelegten elektrischen Spannung U_i entsprechend

$$t_j = d_{ij} \cdot U_i \quad (2.1)$$

ist. Der piezoelektrische Koeffizient ist eine tensorielle Größe und gibt den Zusammenhang zwischen der Polarisation P und einem mechanischen Druck σ in einem elektrischen Feld E nach

$$d = \left(\frac{\delta P}{\delta \sigma} \right)_{E,T} \quad (2.2)$$

an und ist somit auch ein Maß für die piezoelektrische Antwort eines Systems in einem elektrischen Feld. Die Komponenten von d stellen wichtige Größen der Materialcharakterisierung dar. Typische Werte liegen im Bereich von wenigen bis mehreren hundert pm/V. Die Indizes des Tensors beschreiben in Matrixdarstellung die Raumrichtungen 1, 2, 3 (für x, y, z) sowie die Achsendrehungen 4, 5, 6. Vertiefende Informationen hierzu werden z. B. von R. E. Newnham und R. Bechmann [38, 41] gegeben. Das zumeist wichtigste Tensorelement d_{33} sei besonders benannt, da es die für viele Anwendungen relevante Dehnung eines Materials entlang des angelegten Feldes beschreibt. So besitzt Lithiumniobat (LiNbO_3), welches häufig als Kalibrierungsmaterial fungiert, beispielsweise ein d_{33} von 7 pm/V [39].

Größe		Wert	Referenz
Dichte	ρ	1,75 ... 1,9 g/cm ³	[2, 28, 42]
Elastizitätsmodul	E_m	1 ... 3 · 10 ⁻⁹ Pa	[28, 42]
Spezifische Wärme	c_s	80 ... 88 kJ/(kg · K)	[42]
Poisson-Zahl	ν	0,25 ... 0,57	[5, 42]
Brechungsindex	n_B	1,42	[42]
Schmelztemperatur	T_S	150 ... 190 °C	[7, 27, 28, 43]
Curie-Temperatur*	T_C	65 ... 80 °C (P[VDF-TrFE])	[7, 8]
		175 ... 185 °C (PVDF)	[7, 44]
Glasübergangstemperatur	T_g	-40 ... -10 °C	[5, 7]

Tab. 2.1.: Übersicht der grundlegenden Eigenschaften von PVDF bzw. P[VDF-TrFE]-Materialien. Dielektrische Eigenschaften sind nicht enthalten, * nur T_C unterscheidet sich signifikant zwischen PVDF und P[VDF-TrFE].

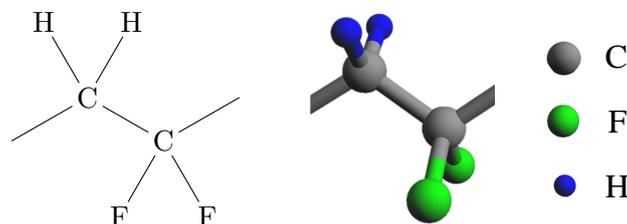


Abb. 2.2.: PVDF-Monomereinheit als Strukturformel und in anschaulicher Darstellung.

2.1.2. Polyvinyliden-Fluorid (PVDF)

Polymere bestehen aus langen Kettenmolekülen einer oder mehrerer sich wiederholender Struktureinheiten – den Monomeren – und schaffen ein weites Feld chemischer und physikalischer Forschung sowie industrieller Anwendungen. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Polymer ist Polyvinylidenfluorid-*co*-Trifluoroethylen (P[VDF-TrFE]), ein Copolymer aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Trifluoroethylen (TrFE). Polyvinylidenfluorid und seine Copolymere zählen zu den am besten charakterisierten und am häufigsten angewendeten ferroelektrischen Polymeren [2–4, 7]. Das Grundmaterial wird bereits seit über 70 Jahren untersucht [7]. Ein historischer Überblick über die Entwicklung und Erforschung von PVDF wird von T. Furukawa in Referenz [7] gegeben. Einige Materialkonstanten von PVDF sowie P[VDF-TrFE] sind zur Information in Tab. 2.1 zusammengetragen. Einen umfassenden Überblick verschiedener Eigenschaften bieten J. Brandrup et al. in Referenz [42].

Im Folgenden werden zunächst die Struktur und die Eigenschaften von reinem PVDF dargelegt, bevor auf die Besonderheiten bei der Nutzung des Copolymers P[VDF-TrFE] eingegangen wird. Reines PVDF besteht aus Monomeren, die aus zwei Kohlenstoff-Atomen mit je zwei kovalent gebundenen Fluor- bzw. Wasserstoff-Atomen zusammengesetzt sind. Der Aufbau eines PVDF-Monomers ist in Abb. 2.2 gezeigt.

2.1.3. Kristallisation von PVDF

PVDF und seine Copolymere zählen zu den semikristallinen Polymeren und können somit als Zweiphasensystem behandelt werden [28]. Kristalle existieren nur in räumlich begrenzten Bereichen, die durch amorphe Bereiche voneinander getrennt sind. Die Art und Größe

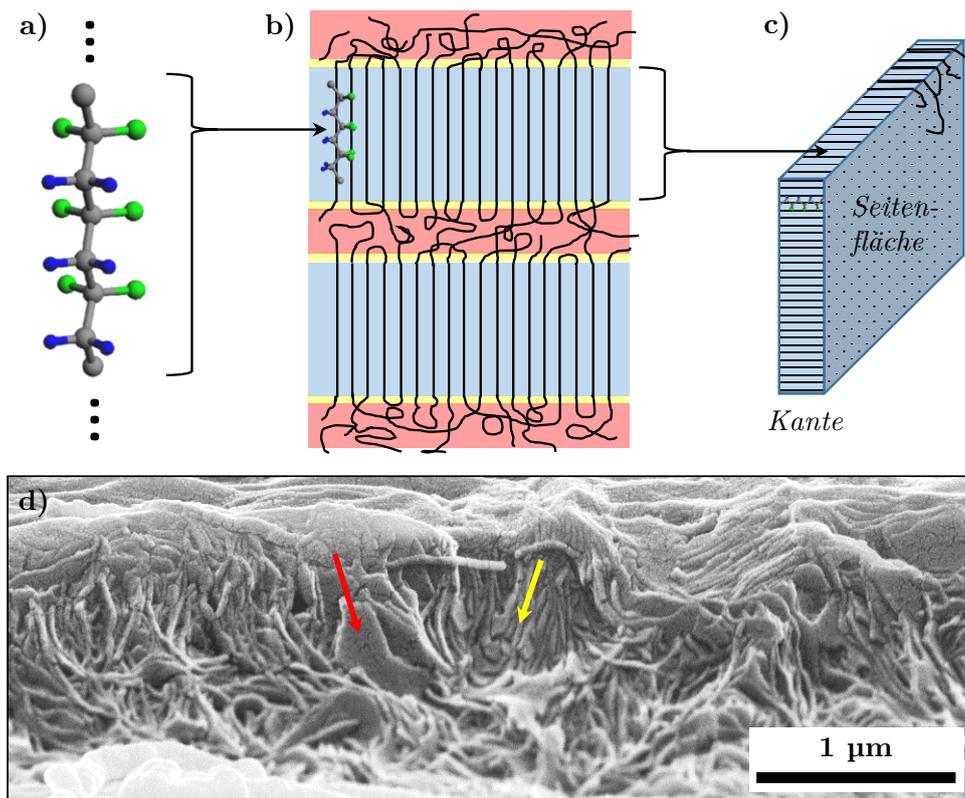


Abb. 2.3.: Übersicht des Lamellenaufbaus: a) Einzelkette, b) zweidimensionale Veranschaulichung einer Lamelle (blau), des amorphen Bereiches (rot) und des starr amorphen Übergangsbereiches (gelb), c) dreidimensionale Darstellung einer Lamelle mit einzelnen eingezeichneten Ketten, d) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Polyethylen-Lamellen (rot: Seitenfläche, gelb: Kante) an einer Prüfkörper-Ätzkante, entstanden im Rahmen der Masterarbeit von R. Roth [45].

der Kristallite sowie der Anteil der kristallinen Phase am Gesamtmaterial sind stark von verschiedenen Einflussfaktoren abhängig. Ein Polymerkristall kann als räumlich periodisch regelmäßige Anordnung von Kettenabschnitten beschrieben werden (siehe Abb. 2.3a bis 2.3b), die sich hauptsächlich durch VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Ketten stabilisieren [46]. Die Größe der Kristallite wird durch Kettenfaltungen, Kettenverschlaufungen oder Kettenenden begrenzt (Abb. 2.3b) [47]. Diese bilden die amorphe Phase. Zwischen amorpher und kristalliner Phase gibt es einen starr amorphen Zwischenbereich, in dem die Ketten keine Ordnung mehr aufweisen, aber aufgrund des beengten Raumes nicht beweglich sind [48]. Durch thermische Nachbehandlung oder Streckung des Polymers können sich die Ketten entschlafen, neu anordnen und einen höheren geordneten Anteil erreichen. Häufig wird die Kristallisation durch eine gezielte Abkühlung aus der Schmelze vollzogen.

Die Kristallbildung beginnt immer an einigen lokalen Stellen – den Kristallisationskeimen – von denen sich der entstehende Kristall ausbreitet. Es existieren eine Vielzahl von Kristallisationsmechanismen, auf die hier nicht separat eingegangen wird [49–51]. In den Proben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, war eine heterogene, grenzflächeninduzierte Kristallisation aus der Schmelze zu beobachten, d. h. Kristallisationskeime bilden sich an der Substratoberfläche und die Ketten richten sich zumeist parallel zum

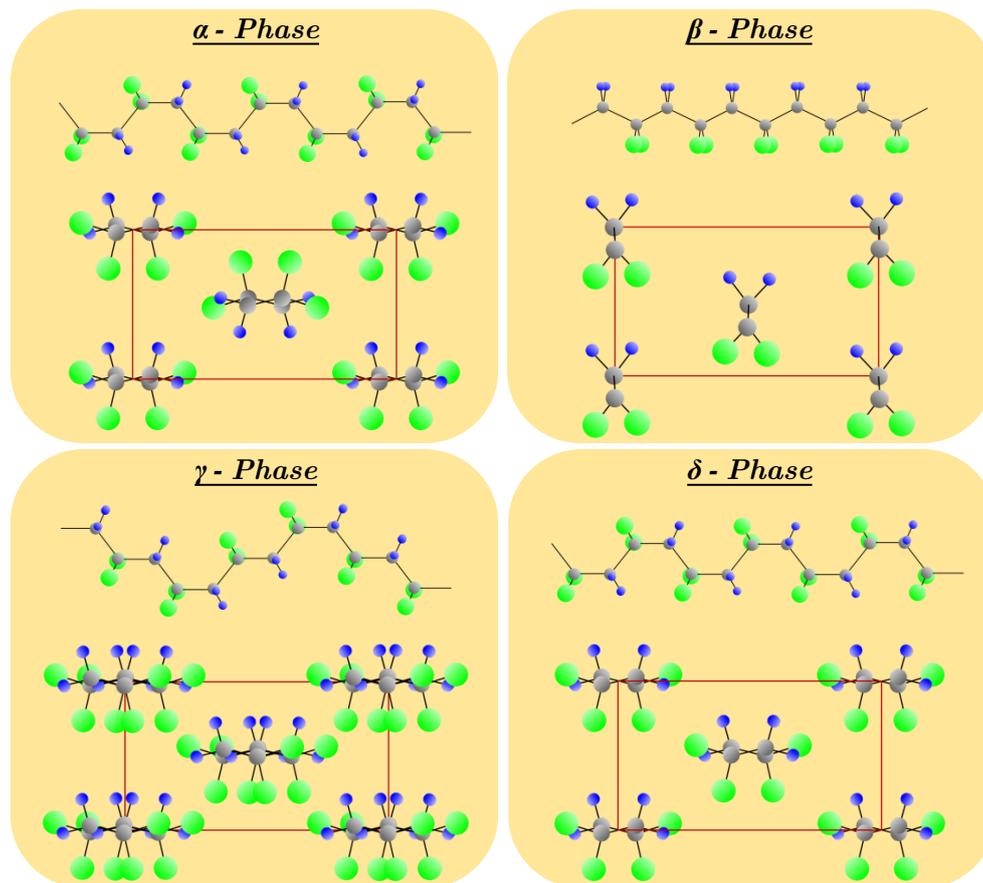


Abb. 2.4.: Übersicht der Kristallphasen α , β , γ und δ von PVDF, jeweils oben: Kettenkonformation, jeweils unten: Einheitszellenquerschnitt senkrecht zur Kettenachse.

Substrat aus. Dies reduziert die Oberflächenspannung [45, 47, 52]. Die Präparation und der Einfluss einer Grenzfläche auf die Kristallisation vom verwendeten Probenmaterial wurden intensiv in den Arbeiten von N. Shingne [26] und M. Koch [27, 53] untersucht.

Die Kristallite entwickeln sich zu zweidimensionalen Überstrukturen. Dies sind in erster Linie Lamellen (Abb. 2.3c), die als kristalline Platten verstanden werden und die einige zehn Nanometer dick und mehrere hundert Nanometer lang und breit sein können [5, 27]. Im Gleichgewichtszustand der Lamellen sind die Ketten senkrecht zur Seitenfläche ausgerichtet. Zur Visualisierung der lamellaren Struktur ist in Abb. 2.3d eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Polyethylenoberfläche gezeigt, auf der mehrere Lamellen sowohl von der Kante (gelber Pfeil) als auch von der Seitenfläche (roter Pfeil) zu sehen sind. Weitere gezielte Untersuchungen an Polyethylenmaterialien wurden in den Masterarbeiten [45, 54] durchgeführt.

PVDF kann in vier verschiedene Phasen (α , β , γ , δ) kristallisieren, die sich durch die Kettenkonformation – die Lage und Winkel der $C - C$ - Bindungen entlang der Kette – unterscheiden [55]. Vertiefende Angaben zu den Abständen und Bindungswinkeln sind in Referenz [46] aufgezeigt. Eine Übersicht der vier Kristallphasen, ihrer Kettenkonformationen und den Einheitszellen ist in Abb. 2.4 gegeben. Mit Ausnahme der α -Phase sind alle Phasen ferroelektrisch, die α -Phase ist lediglich paraelektrisch. In diesem Fall sind die Ketten in

trans - gauche⁺ - *trans - gauche*⁻ (*tg*⁺*tg*⁻) ausgerichtet. Die resultierende Gitterstruktur ist hexagonal [26]. Die α -Phase ist die energetisch günstigste und stabilste Phase in PVDF [46] und ist ebenfalls die oberhalb der Curie-Temperatur T_C vorherrschende Phase.

In der β -Phase liegen die Ketten gestreckt in der *all - trans* - Konformation vor. Das Gitter ist im Vergleich zur α -Phase leicht verzerrt und entlang der in Abb. 2.4 senkrecht gezeichneten Achse etwa 1 % bis 2 % im Vergleich zum hexagonalen Gitter gestaucht. Es entsteht eine orthorhombische Einheitszelle und ein pseudo-hexagonales Gitter [5, 28, 56, 57]. Weiterführende Aussagen zu den Gitterparametern geben Untersuchungen von E. Bellet-Amalric et al. und J. B. Lando et al. [56, 57]. Die β -Phase wird intermolekular bevorzugt [46].

Die γ -Phase besitzt eine monokline Kristallstruktur, welche aus einer leicht deformierten Einheitszelle der β -Phase resultiert [46, 55]. Die Kettenkonformation ist $3 \cdot \textit{trans - gauche}^+ - 3 \cdot \textit{trans - gauche}^-$ und kann somit als geknickte *all - trans* - Konformation verstanden werden [2, 58]. Die Kettenkonformation der δ -Phase ist identisch zur α -Phase, jedoch sind die Dipolmomente aller Molekülketten einer Einheitszelle ausgerichtet, sodass ein polarer Kristall entsteht (vgl. Einheitszellen der α - und δ -Phase in Abb. 2.4) [5].

Reines PVDF kristallisiert meist direkt in der α -Phase durch Kühlung aus der Schmelze. Häufig sind auch mehrere Kristallphasen gleichzeitig vorhanden. Die Kristallinität liegt bei etwa 50 %. Es gibt verschiedene Prozesse, um die Kristalle in andere Phasen umzuwandeln [5, 28, 43]. Mechanische Deformation unterhalb von 80 °C führt z. B. zur Phasenumwandlung von der α - in die β -Phase [2]. Beim Anlegen hoher elektrischer Felder von mindestens 30 MV/m kann die α -Phase ebenfalls in die β -Phase und bei Feldern von mehr als 120 MV/m sogar in die δ -Phase umgewandelt werden [5, 7]. Umgekehrt führt das Aufheizen oberhalb der Curie-Temperatur zum Übergang in die paraelektrische α -Phase [5]. Das Ausheizen des Materials bei hohen Temperaturen ($\gg T_C$) oder hohem Druck führt zur Bildung der γ -Phase [2]. Dies sind nur einige der möglichen Phasenumwandlungen zwischen den Kristallphasen. Eine erweiterte Übersicht ist u. a. in den Referenzen [5, 43] gegeben.

Weitere Untersuchungen aus jüngerer Vergangenheit zeigen, dass es noch eine Vielzahl anderer Umwandlungsprozesse gibt. So kann die Struktur z. B. auch durch Bestrahlung mit Elektronen hoher Energie beeinflusst werden [59]. Ebenso ist eine Beimischung von Copolymeren – wie z. B. TrFE – eine übliche Vorgehensweise, um die kristallinen Eigenschaften zu beeinflussen.

2.1.4. Polyvinylidenfluorid-co-Trifluoroethylen (P[VDF-TrFE])

Die Beimischung von Monomeren eines anderen Polymers zu PVDF kann bestimmte Eigenschaften verstärken oder abschwächen. Beispiele sind der Grad der Kristallinität, die bevorzugte Kristallphase, die Curie-Temperatur, das Elastizitätsmodul oder die Polarisation [55]. Diese Monomereinheiten zweier häufig anzutreffender Copolymere sind in Abb. 2.5 dargestellt. Abbildung 2.5a zeigt Hexafluorpropylen. Das Hinzufügen weniger Prozent Hexafluorpropylen zu PVDF führt zum Wachstum vorwiegend in die α -Phase, zur Verhinderung der β -Phase und somit zu einem weitgehend paraelektrischem Material, welches im Rahmen der Untersuchung von Energiespeichern auch in der Fachgruppe *Funktionale Oxidische Grenzflächen* untersucht wird [60].

Das am meisten verwendete Copolymer ist P[VDF-TrFE] mit seinen vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten [3]. Das Beimischen von Trifluoroethylen (TrFE), dessen Monomere im Vergleich zu VDF drei Fluor- und nur ein Wasserstoffatom besitzen (siehe Abb. 2.5b), führt

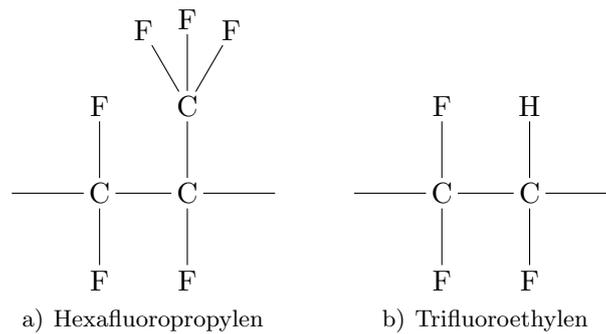


Abb. 2.5.: Beispielhafte Darstellung der chemischen Struktur zweier Monomereinheiten, wie sie in PVDF-Copolymeren verwendet werden.

meist zum direkten Wachstum in der β -Phase und definiertem Kristallwachstum. Abbildung 2.6a zeigt einen Kettenabschnitt. Die Monomereinheiten sind statistisch angeordnet. n und m bezeichnen die Anzahl von zusammenhängenden VDF- bzw. TrFE-Monomeren. Da die Fluoratome etwas größer als die Wasserstoff-Atome sind, wird unterhalb der Curie-Temperatur die Konformation der β -Phase (*all-trans*) elektrostatisch bevorzugt, da deren Einheitszelle größer als die der Phasen mit *trans-gauche*-Ausrichtungen (α , γ , δ) ist [7, 28, 55]. Röntgenuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen wurden hierzu von T. Furukawa durchgeführt [7]. Ein molarer Anteil von 20 % bis 50 % TrFE führt zudem zur Erhöhung der Kristallinität auf bis zu 90 % (bei ≈ 50 % TrFE-Anteil), damit zur Erhöhung der Polarisierung und zu einer Senkung der Curie-Temperatur auf 65°C bis 80°C – weit unterhalb der Schmelztemperatur (vgl. Tab. 2.1). Wird der TrFE-Anteil deutlich über 50 % erhöht, geht die Ferroelektrizität verloren. Dies wird in Abschnitt 2.1.5 näher diskutiert. Die Größe der Kristallite sowie der Kristallisationsgrad kann durch gezieltes Aufheizen und

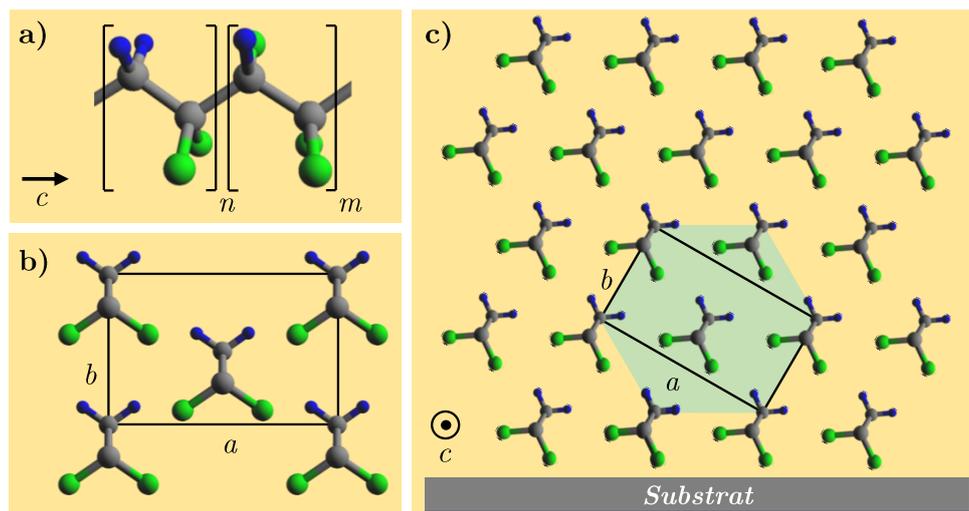


Abb. 2.6.: a) Kettenabschnitt einer P[VDF-TrFE]-Kette (n und m : Anzahl von zusammenhängenden VDF- bzw. TrFE-Monomeren), b) und c) Querschnitt der orthorhombischen Einheitszelle und der pseudohexagonalen Gitterstruktur mit Orientierung zum Substrat – die Kettenachse c zeigt senkrecht in die Bildebene, zur Vereinfachung sind nur VDF-Monomere eingezeichnet.

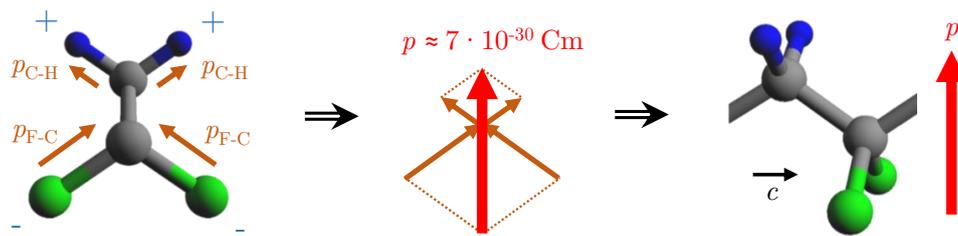


Abb. 2.7.: Entstehung des Dipolmoments einer PVDF-Monomereinheit (Wert des Dipolmoments aus [7]).

Abkühlen des Materials maßgeblich beeinflusst werden (siehe Abschnitt 2.1.3) [7, 26]. In vielen Arbeiten wird das Material nur bei 135 °C bis 140 °C ausgeheizt [9, 15, 61], unterhalb der Schmelztemperatur von ≈ 150 °C (siehe Tab. 2.1). In der vorliegenden Arbeit wird die Probe bis auf ≈ 180 °C (oberhalb der Schmelztemperatur) aufgeheizt, um die freie Beweglichkeit der Ketten und damit definierte Bedingungen bei der Kristallisation zu gewährleisten.

Der Einbau von Trifluoroethylen in die Einheitszelle bedingt zudem eine anisotrope Änderung der Gitterparameter der in Abb. 2.6b gezeigten orthorhombischen Einheitszelle. Die kristalline c -Achse entlang der Kettenrichtung bleibt unabhängig vom TrFE-Anteil mit 2,55 Å nahezu unverändert, wohingegen die Kettenabstände und folglich die Parameter a und b konzentrationsabhängig ansteigen, was zu einer Volumenvergrößerung der orthorhombischen Einheitszelle führt [57]. Für Zusammensetzungen von VDF zu TrFE im molaren Verhältnis 80 zu 20 bis 60 zu 40 variieren die Werte von $a = 8,9 - 9,2$ Å bzw. $b = 5,05 - 5,18$ Å. Die pseudo-hexagonale Gitterstruktur des β -phasigen P[VDF-TrFE]'s ist in Abb. 2.6c dargestellt.

2.1.5. Ferroelektrische Eigenschaften und Polarisation

Die Piezoelektrizität in PVDF wurde erstmals von H. Kawai 1969 entdeckt [62]. E. W. Aslaksen veröffentlichte 1972 erstmals ein Modell zur Ferroelektrizität in diesem Material [63]. Erste Hystereseschleifen wurden 1974 und 1977 publiziert [64, 65]. Es folgten Röntgen-[66] und Infrarot-Untersuchungen sowie Hystereseschleifenmessungen bei hohen elektrischen Feldern ab 1980 [7]. Im Folgenden wird die Polarisation für den in dieser Arbeit vorkommenden Fall der β -Phase diskutiert, die auch die höchste Polarisation aller Phasen besitzt [29, 66–68].

Ursprung der Ferroelektrizität

Die Dipole sind fest mit den Hauptketten-Kohlenstoffatomen verbunden [7]. Vereinfachend wird daher zunächst eine einzelne Monomereinheit betrachtet. Aufgrund ihrer kovalenten Natur entsteht entlang jeder $C-H$ - und $C-F$ -Bindung ein Dipolmoment d (Abb. 2.7 links). Die Summe der Einzeldipole ergibt das Dipolmoment der Monomereinheit, dessen Betrag in der Literatur von $6,4 \cdot 10^{-30}$ Cm bis $7,6 \cdot 10^{-30}$ Cm variiert (Abb. 2.7 Mitte) [2, 28, 68]. Es zeigt immer senkrecht zur Kettenachse (Abb. 2.7 rechts).

Wie in Abschn. 2.1.1 eingeführt, setzt sich die Polarisation aus der Summe aller Dipolmomente in einer Volumeneinheit zusammen. In der β -phasigen Einheitszelle zeigt der Polarisationsvektor entlang der kristallographischen b -Achse (Abb. 2.8a). Betrachtet man das pseudo-hexagonale Kristallgitter, so zeigt der Polarisationsvektor immer vom Mittelpunkt des (Pseudo-)Hexagons zu einer der sechs Ecken, wie in einem Beispiel in Abb. 2.8b dargestellt ist.

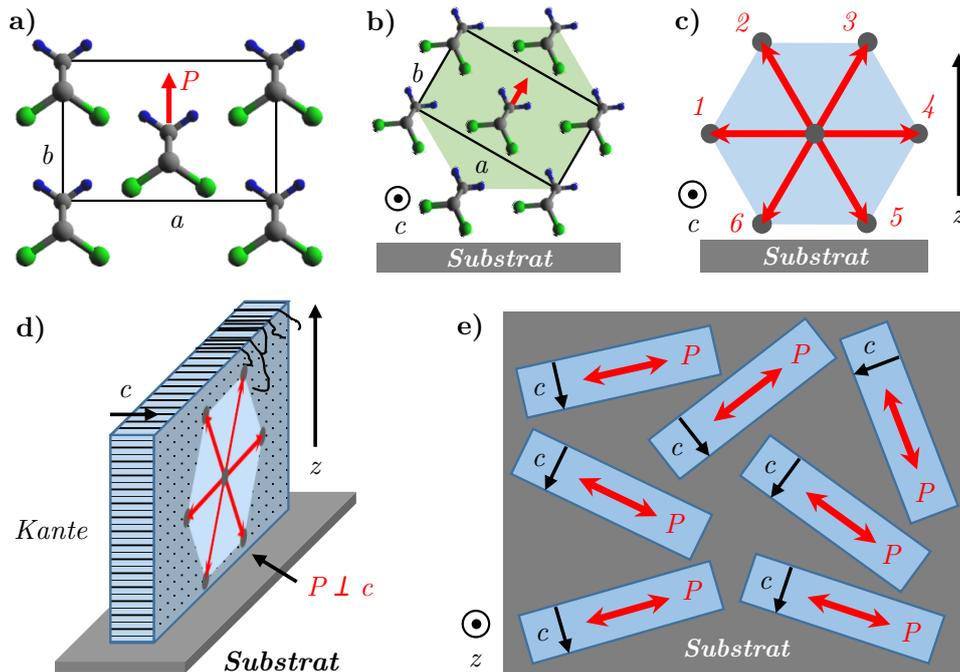


Abb. 2.8.: a) und b) Polarisationsrichtung in der Einheitszelle und im pseudo-hexagonalen Gitter, c) Übersicht der im Gitter möglichen Polarisationsrichtungen, d) dreidimensionale Ansicht der Polarisationsvektoren in einer senkrecht zum Substrat orientierten Lamelle, e) laterale Polarisationskomponenten mehrerer senkrecht auf dem Substrat stehenden Lamellen (Draufsicht).

Je nach Lage der Einheitszelle ergeben sich im Kristall sechs mögliche Polarisationsrichtungen, die jeweils 60° um die c -Achse gedreht sind (Abb. 2.8c).

Als Bezug gilt im Folgenden die z -Richtung (senkrecht zum Substrat). Die Richtungen 1 und 4 besitzen keinen Polarisationsanteil entlang der z -Achse, wohingegen die Richtungen 2, 3, 5 und 6 jeweils 30° zu z geneigt sind. Somit ist der Anteil der Polarisation in z -Richtung $P_z = P_S \cdot \cos(30^\circ)$ [7]. Da die Ebene der Polarisationsvektoren senkrecht zur Kettenachse steht, zeigt die Polarisation parallel zur Seitenfläche der Lamellen. Die daraus resultierenden möglichen Polarisationsrichtungen sind in Abb. 2.8d veranschaulicht. In der Ansicht entlang der z -Richtung (Draufsicht) zeigt die Polarisation parallel zur Kante der Lamelle (siehe Abb. 2.8e). Aufgrund der lateral unterschiedlichen Ausrichtung jeder Lamelle auf dem Substrat gibt es ebenfalls lateral sehr viele verschiedene Orientierungen der Polarisation, die sich addieren und für spätere Betrachtungen zu berücksichtigen sind.

Nach A. J. Lovinger [28] ist das Dipolmoment und folglich die Polarisation im Vergleich zu den Copolymeren in der β -Phase von reinem PVDF am stärksten und beträgt 65 mC/m^2 bis 80 mC/m^2 , ist aber abhängig von der Probendicke [7, 69, 70]. Die Ferroelektrizität in P[VDF-TrFE] wurde erstmals 1980 durch T. Furukawa et al. [71] nachgewiesen. Trifluoroethylen ist deutlich weniger polar, da das dritte Fluor-Atom dem Monomerdipol entgegen wirkt (vgl. Abb. 2.7) [7, 55]. Die Beimischung von $\approx 20 \text{ mol\%}$ bis $\approx 40 \text{ mol\%}$ Trifluoroethylen zu PVDF sorgt jedoch aufgrund der erhöhten Kristallinität und des direkten Wachstums der Kristalle in die β -Phase für eine Erhöhung der Gesamtpolarisation im Vergleich zu reinem PVDF [31]. Bei höheren TrFE-Anteilen sinkt die Polarisation jedoch wieder. Bei mehr als 60 mol\% TrFE wird das Material unpolar. Abbildung 2.9 zeigt dies anhand der Polarisation

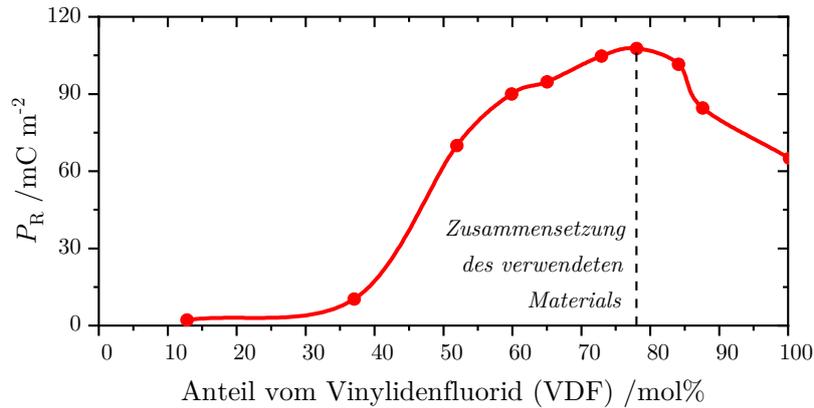


Abb. 2.9.: Remanente Polarisation in Abhängigkeit vom VDF-Anteil, markiert ist die Zusammensetzung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten P[VDF-TrFE]-Materials, Messdaten aus [7].

in Abhängigkeit vom VDF-Anteil. Weiterführende Untersuchungen zur Polarisation in PVDF mit verschiedenen TrFE-Anteilen erfolgten z. B. durch S. M. Nakhmanson et al. [72], auf die für weitere Informationen verwiesen wird.

Piezelektrische Koeffizienten

Eine wichtige elektrische Charakterisierungsgröße ist die relative Permittivität ϵ_r , welche für β -phasiges PVDF Werte von 10 bis 15 und für P[VDF-TrFE] Werte von 15 bis 20 annimmt [28]. Weiterhin ist der piezelektrische Koeffizient von Bedeutung, welcher in Abschnitt 2.1.1 eingeführt wurde. Für PVDF bzw. P[VDF-TrFE] ist er nach G. M. Sessler [73]

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Die Koeffizienten d_{31} und d_{32} geben die piezelektrische Antwort des Materials in Kettenrichtung (entlang der c -Achse) sowie senkrecht dazu und senkrecht zum elektrischen Feld an. d_{33} bezeichnet die piezelektrische Antwort des Systems entlang der Feldrichtung (im Idealfall die z -Richtung). d_{24} und d_{15} beziehen sich auf Scherbewegungen der Probe bei Anlegen eines Feldes.

Polymere haben im Vergleich zu Oxiden deutlich geringere piezelektrische Koeffizienten. So wird d_{33} für Bariumtitanat (BaTiO_3) mit 190 pm/V und für $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ mit ≈ 374 pm/V angegeben [2]. Typisch für PVDF sind d_{33} -Werte von -30 pm/V bis -32 pm/V.² In P[VDF-TrFE] können betragsmäßig höhere Werte von -30 pm/V bis -38 pm/V erreicht werden. d_{31} beträgt 20 pm/V bis 30 pm/V für PVDF und ist etwa zehnfach größer als d_{32} (2 pm/V bis 3 pm/V). P[VDF-TrFE] besitzt mit ≈ 7 pm/V bis 30 pm/V ein tendenziell kleineres d_{31} . Für die Scherkoeffizienten sind Beispielwerte für d_{24} von -23 pm/V bis $-38,3$ pm/V für PVDF sowie für d_{15} mit rund $-15,7$ bis -27 pm/V für PVDF und -31 pm/V für P[VDF-TrFE] zu

²In der Literatur wird d_{ij} häufig in pC/N angegeben, dies ist gleichbedeutend mit pm/V. Die Werte für die piezelektrischen Koeffizienten sind für Raumbedingungen angegeben, da die Koeffizienten stark temperaturabhängig sind [5].

Größe	PVDF	Referenz	P[VDF-TrFE]	Referenz
d_{33}	-30 ... -32 pm/V	[5, 28, 42]	-30 ... -38 pm/V	[3, 17, 74]
d_{31}	20 ... 30 pm/V	[5, 28, 42]	7 ... 30 pm/V	[3, 28]
d_{32}	2 ... 3 pm/V	[5, 28, 42]	keine Angabe	
d_{24}	-23 ... -38,3 pm/V	[75]	keine Angabe	
d_{15}	-15,7 ... -27 pm/V	[75]	-31 pm/V	[3]

Tab. 2.2.: Piezoelektrische Koeffizienten von PVDF und P[VDF-TrFE] für die β -Phase.

finden. Die Werte aller Tensorelemente sind in Tab. 2.2 zusammengefasst.

Der Koeffizient d_{33} ist – wie auch einige andere Koeffizienten – negativ. PVDF und P[VDF-TrFE] besitzen somit eine negative Elektrostriktion entlang der z -Richtung und ziehen sich – entgegengesetzt zu den Oxiden – bei Anlegen eines elektrischen Feldes in Polarisationsrichtung zusammen. In der Literatur gibt es verschiedene Erklärungsansätze für dieses Phänomen, dessen Ursache noch nicht abschließend geklärt ist. Einige Ansätze sind in den Referenzen [67, 68, 76] gegeben. Weitere Theorien werden im Folgenden kurz angerissen. K. Tashiro et al. [77] bezieht sich auf das Verhalten einzelner Punktladungen im elektrischen Feld. Nach T. Furukawa [7] wird die spontane Polarisierung durch die kurzreichweitigen VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen benachbarter Ketten hervorgerufen, weshalb die Dipole – bezugnehmend auf das Gitter – umgekehrt zu den Dipolen der Einzelketten ausgerichtet sind (siehe Abb. 2.6b). Neuere Betrachtungen legen die moderne Theorie der Polarisierung z. B. durch BERRY-Phasen und die CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung zugrunde. Eine Erklärung zu diesen Begriffen ist in [36] gegeben. Die Theorie nach V. S. Bystrov et al. [78] berücksichtigt die Federwirkung einer einzelnen gestreckten PVDF-Kette. Wird ein externes elektrisches Feld entgegengesetzt zur Polarisationsrichtung angelegt, rotieren die benachbarten Monomerpaare in unterschiedliche Richtungen, was zu einer Verringerung der einzelnen Dipolmomente, zu einer Verkürzung der Kette entlang der c -Achse, einer Ausdehnung senkrecht dazu (in Polarisationsrichtung) und somit zur Erhöhung der Polarisierung führt. Dieses Verhalten ist energetisch günstiger, bis ein kritisches externes Feld erreicht wird, sich die Kette dreht und die Polarisierung umgekehrt wird. Ein elektrisches Feld in Polarisationsrichtung führt demgegenüber zu einer Ausdehnung der Kette in c -Richtung und zu einer Stauchung in Polarisationsrichtung (Erniedrigung der Polarisierung). Eine schematische Darstellung hierzu ist in Abb. 2.10 gezeigt. Die anderen negativen Koeffizienten (z. B. d_{15}) führen zu einem analogen Verhalten. Die Veränderung der Einzelkette wirkt sich auf die Höhenveränderung des ganzen Kristalls aus. Im Gegensatz

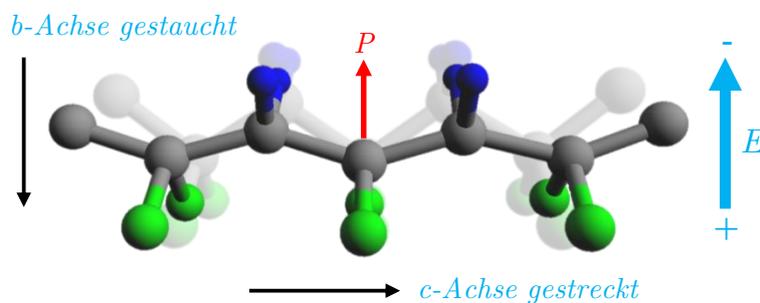


Abb. 2.10.: Schematische Darstellung der Kettenstreckung bei angelegtem elektrischem Feld (Grundzustand ohne elektrisches Feld zum Vergleich transparent im Hintergrund).

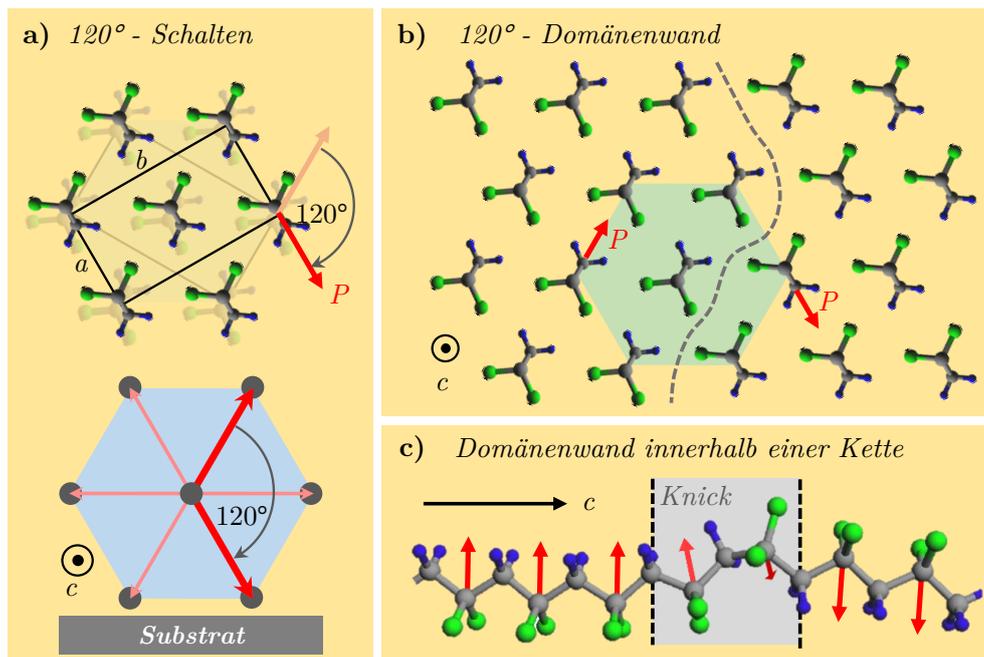


Abb. 2.11.: Vereinfachte Darstellung elektrischer Schaltvorgänge in β -phasigem PVDF, a) Rotation der Kette, der Polarisation und der Einheitszelle am Beispiel des 120° -Schaltens, b) Beispiel einer 120° -Domänenwand im Kristall, c) Schaltvorgang in einer Einzelkette durch Verknickung (engl. kink).

zur bisher beschriebenen β -Phase bedingt die andere Kettenkonformation der δ -Phase ein positives, aber betragsmäßig geringeres d_{33} von $+10$ pm/V bis 15 pm/V [28].

Die piezoelektrischen Koeffizienten können nicht als reine Konstanten angesehen werden. Sie sind unter anderem von der Polarisation, der externen Spannung, der Temperatur sowie der Kristallphase abhängig [5]. Außerdem liegen nah beieinander zumeist unterschiedlich orientierte Kristalle sowie amorphe Bereiche vor. Diese besitzen unterschiedliche elastische Eigenschaften und Dehnungsabhängigkeiten, die sich ebenfalls auf die piezoelektrischen Koeffizienten auswirken [73]. Die Antworten der unterschiedlichen Bereiche bei Anlegen eines elektrischen Feldes gemittelt, weshalb man bei der Messung zumeist von einer effektiven piezoelektrischen Konstante spricht. Durch das ferroelektrische Schalten folgt eine Erhöhung der effektiven piezoelektrischen Konstante, die zeitabhängig wieder abklingt [79].

Ferroelektrisches Schalten

Unter dem ferroelektrischen Schalten versteht man die Richtungsänderung der Polarisation in einem externen elektrischen Feld. Da die Polarisation fest mit der Kettenorientierung und den $C-F$ - und $C-H$ - Bindungen verbunden ist, führt das Umschalten der Polarisation zu einer Rotation der Polymerketten um die c -Achse im Kristall [9]. Dabei sind die Rotationswinkel Vielfache von 60° , wie ein 1978 aufgestelltes Modell von R. G. Kepler et al. [66] zeigt, um eine der in Abb. 2.8c gezeigten Polarisationsrichtungen zu erreichen. Mit den Ketten dreht sich ebenfalls die Einheitszelle und auch die Gitterverzerrung. In Abb. 2.11a ist die Drehung der Kette und der Einheitszelle am Beispiel einer 120° -Drehung veranschaulicht. Der resultierende Winkel der Polarisationsdrehung hängt dabei von verschiedenen Einflussfaktoren, wie der Feldrichtung, der Feldstärke und der Temperatur, ab. Weiterhin beeinflussen der

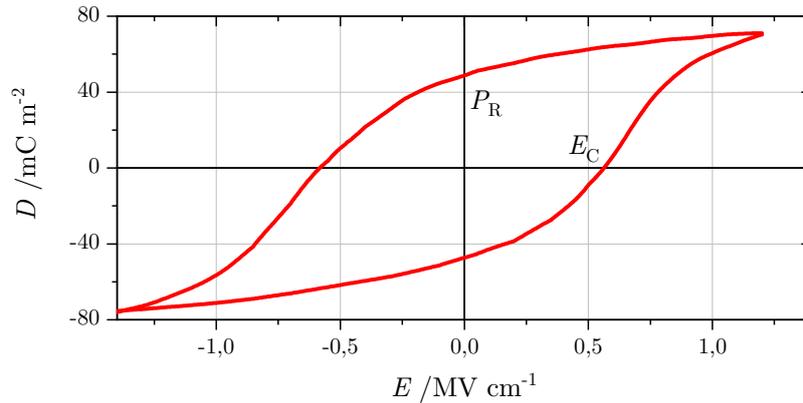


Abb. 2.12.: Nachstellung einer Hystereseschleife von PVDF-Proben mit Daten aus [2], eingezeichnet sind remanente Polarisierung P_R und Koerzitivfeldstärke E_C .

Kristallisationsgrad, die Probendicke und vorhandene Raumladungen das ferroelektrische Schalten [7].

Zwischen zwei Domänen existierende Domänenwände lassen sich ebenfalls durch den Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen auf beiden Seiten beschreiben. Abbildung 2.11b zeigt schematisch eine 120° -Domänenwand im Kristall. Domänenwände können auch innerhalb einer Kette auftreten. Hierbei dreht sich die Kette im Bereich von wenigen Monomereinheiten und bildet *kinks* (deutsch: Knicke der Kette) [80]. In Abb. 2.11c ist das Beispiel eines Knicks mit 180° -Polarisationsumkehr gezeigt. Domänenwände unterschiedlicher Winkel können unterschiedliche physikalische Eigenschaften hervorrufen, da sich die in diesem Bereich verändernde Gitterverzerrung auf das elastische Verhalten auswirkt. Das einheitliche Polen von PVDF und P[VDF-TrFE] führt zu einer mechanischen Härtung [7].

Ferroelektrische Schaltversuche wurden in den 70er- bis 90er-Jahren häufig durch Hysteresemessungen durchgeführt. Eine der ersten Hystereseschleifen wurde von M. A. Marcus 1982 veröffentlicht [2]. Deren Verlauf ist in Abb. 2.12 dargestellt. Dabei wurde festgestellt, dass das ferroelektrische Schalten in vielerlei Hinsicht ähnlich den Oxiden ist, die Polymere jedoch eine um eine Größenordnung höhere Koerzitivfeldstärke E_C besitzen [5] – für P[VDF-TrFE] wurden Werte von 40 – 60 MV/m bestätigt [9, 61, 81]. Ein Wert von $E_C \approx 50$ MV/m konnte in der Masterarbeit von C. Janetzki für das in dieser Arbeit untersuchte Material bei einer Schichtdicke von 130 nm ermittelt werden [82]. Dabei sei jedoch vermerkt, dass die Koerzitivfelder dickenabhängig und für geringer werdende Schichtdicken (insbesondere kleiner als 100 nm) stark vergrößert sind. Für 60 nm dicke Schichten ähnlicher Zusammensetzung wurde ein Wert von $E_C = 200$ MV/m veröffentlicht [9].

Auch das ferroelektrische Domänenwachstum von PVDF und P[VDF-TrFE] kann ähnlich den Oxiden beschrieben werden [10]. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes bilden sich zuerst Keime, die durch Domänenwandbewegung wachsen [83]. Bei dünnen Filmen wachsen die Keime zunächst durch die Schicht und anschließend durch Domänenwandbewegung in laterale Richtung [84]. Dies ist in Abb. 2.13a veranschaulicht. Das Wachstum erfolgt dabei über Lamellengrenzen hinaus, wobei der amorphe Zwischenbereich insbesondere bei Dünnschichten als ein, das Domänenwachstum behinderndes, Defekt (engl. *pinning center*) angesehen werden kann. Ein Beispiel für die Domänenausbreitung ist in Abb. 2.13b skizziert.

Die ferroelektrische Schaltzeit τ für eine Probe ist abhängig von der anlegten Feldstärke

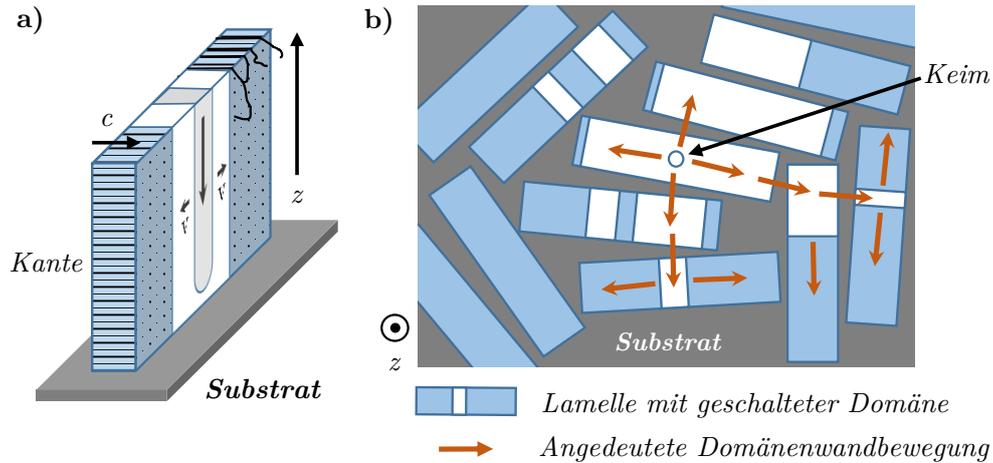


Abb. 2.13.: Vereinfachte Darstellung vom Domänenwachstum, a) dreidimensionale Ansicht einer Lamelle mit Keimbildung und anschließendem lateralem Domänenwachstum, b) skizziertes Domänenwachstum über Lamellengrenzen (Draufsicht).

und folgt einem von W. J. Merz in Referenz [85] für BaTiO₃ beobachtetem exponentiellen Zusammenhang [5, 35, 71]

$$\tau \propto e^{-\frac{E_0}{E}}, \quad (2.4)$$

bei dem E_0 das Aktivierungsfeld bezeichnet, ab dem sich eine Domänenwand durch die Probe bewegt. Die Aktivierungsfelder für P[VDF-TrFE] sind im Bereich von 75 MV/m bis zu einigen hundert MV/m [7, 82] bei Schaltzeiten von 100 ns bis mehreren Mikrosekunden zu finden [81, 86]. Die Rotation einer Einzelkette benötigt nach einer Vorhersage von H. Dvey-Aharon et al. etwa ≈ 50 ps [80]. Bei geringer werdender Schichtdicke wachsen die Schaltzeiten an, da bei dünnen Filmen der Einfluss von Defekten (z. B. die amorphen Bereiche) immer stärker wird. Erste Domänenwandversuche wurden 1973 von P. Buchman [87] durchgeführt. Eine Übersicht verschiedener Schaltversuche wird von T. Furukawa in Referenz [7] gegeben.

In heutiger Zeit werden viele Schaltversuche und Domänenwachstumsstudien lokal mithilfe der Piezokraftmikroskopie durchgeführt. Eine Einführung in die Technik erfolgt in Abschnitt 2.2.5. Die überhaupt erste PFM-Studie wurde 1992 durch P. Güthner et al. [13] an PVDF veröffentlicht. Als Beispiel einer Domänenwachstumsstudie ist für P[VDF-TrFE] eine Veröffentlichung von V. S. Bystrov et al. aus dem Jahr 2007 zu nennen [79]. Die ersten, den Oxiden ähnlichen, lokalen Domänenwachstumsstudien [84, 88] wurden 2010 durch Y. Kim et al. [89] publiziert. Ein weiteres Beispiel für Wachstumsstudien unter Dehnungseinfluss enthält die Veröffentlichung von R. Cai et al. [61]. Domänenwachstumsstudien im verwendeten Probenmaterial waren zentrale Aufgabe in der Masterarbeit von C. Janetzki [82].

2.1.6. Weitere ferroische Eigenschaften

Flexoelektrizität

PVDF und P[VDF-TrFE] sind flexoelektrisch. Die Flexoelektrizität bezeichnet die Polarisationsentstehung bzw. -umkehr durch einen lokalen Dehnungsgradienten – beispielsweise durch das lokale Eindringen einer AFM-Messspitze in eine Probe – und ist somit nicht zu verwechseln mit der Piezoelektrizität, die ein homogenes Kraftfeld voraussetzt [90]. Die Flexoelektrizität an PVDF wird seit über 30 Jahren untersucht [91]. Der flexoelektrische Koeffizient ist tensoriell und enthält Komponenten im Bereich von 70 nC/m bis zu vereinzelt $80 \mu\text{C/m}$ [92]. Messungen zum flexoelektrischen Effekt an P[VDF-TrFE] wurden z. B. von S. Poddar et al. [93] durchgeführt. Es wurden Beträge von rund 190 nC/m erzielt. Der Effekt ist wesentlich geringer als der piezoelektrische Effekt [61].

Ferroelastizität

Eine weitere ferroische Eigenschaft ist die Ferroelastizität. Sie ist rein mechanisch und stellt eine Verbindung zwischen dem mechanischen Druck und dem resultierenden Dehnungszustand her. Eine Übersicht über den Effekt bieten E. K. Salje und K. Lee et al. [94, 95]. Der prinzipielle Verlauf einer ferroelastischen Hystereseschleife ist in Abb. 2.14 dargestellt. Für PVDF und P[VDF-TrFE] gibt es zur Ferroelastizität bisher nur wenige Veröffentlichungen. Eine „ferroelastische“ Hystereseschleife ist für PVDF 1984 von D. M. Gookin et al. [96] publiziert worden, wobei in dieser Veröffentlichung nur eine Verbindung zwischen der Dehnung und einem extern angelegten elektrischen Feld hergestellt wird. Ähnliche ferroelektrische Ausdehnungshysteresen wurden von T. Furukawa 1990 für verschiedene TrFE-Anteile von P[VDF-TrFE] veröffentlicht [97]. Das Beispiel einer solchen Hystereseschleife ist in Abb. 2.15a dargestellt.

Insbesondere von Oxiden ist bekannt, dass sich die Polarisation ausrichten kann, wenn das Gitter entlang der Polarisationsrichtung zusammengedrückt wird. Dabei erfolgt eine remanente Gitterdeformation. Ein Beispiel für den ferroelastischen Effekt in Oxiden wurde von W. Wang et al. [98] an $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ veröffentlicht. $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ besitzt eine verlängerte kristalline c -Achse parallel zur Orientierung der Polarisation. Durch mechanischen Druck kann die c -Achse und die damit verbundene Polarisation remanent und reversibel neu ausgerichtet werden. In Oxiden ist dieser Effekt allerdings selten zu beobachten, da die zur Neuorientierung benötigten Kräfte meist so hoch sind, dass das harte Material direkt bricht.

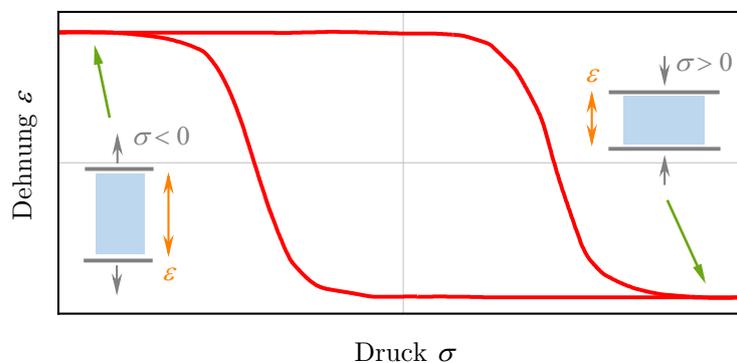


Abb. 2.14.: Verlauf einer ferroelastischen Hystereseschleife und beispielhafte Dehnungszustände.

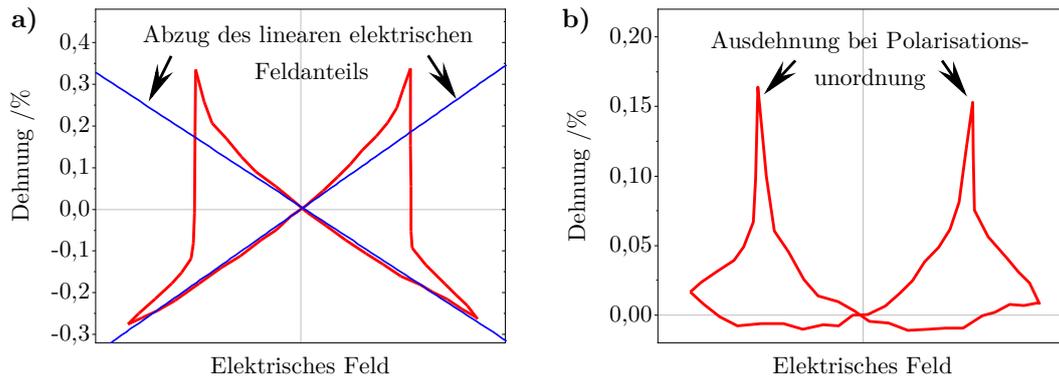


Abb. 2.15.: a) Ferroelektrische Ausdehnungshystereseschleife (Messdaten aus [97]) – eingezeichnet ist der angepasste lineare elektrische Feldanteil, b) aus a) berechnete Ausdehnungshystereseschleife nach Abzug des linearen Feldanteils.

Im Gegensatz dazu sind Materialdehnungen in den weicheren Polymeren mit geringen Kräften leicht zu erreichen. Dehnungen von mehreren Prozent können häufig ohne irreversible Materialveränderungen erzeugt werden. Für Polyethylenmaterialien hoher Dichte setzt eine plastische Verformung erst bei Zugdehnungen von rund 4 % ein. Elastische Verformungsprozesse dominieren bis zu Dehnungen von rund 10 %, wie bereits in der eigenen Masterarbeit untersucht wurde. [45] Durch die orthorhombische Struktur von PVDF und P[VDF-TrFE] in der β -Phase liegen in verschiedenen Kristallrichtungen ebenfalls unterschiedliche Dehnungszustände vor. Die kristalline b -Achse ist parallel zur Polarisation verkürzt, wie J. B. Lando et al. bereits 1966 für PVDF am para- zu ferroelektrischem Phasenübergang festgestellt haben [56]. Für P[VDF-TrFE] (molare Zusammensetzung 60/40) berichteten E. Bellet-Amalric et al. ebenfalls von einer Verkürzung der kristallinen b -Achse von 5,3 Å im unpolarisierten zu 5,18 Å im polarisiertem Zustand [57]. Dies entspricht einer Stauchung von etwa 2 %. Die a - und c -Achse verändern sich in beiden Fällen nicht.

Der Unterschied in der Materialdehnung zwischen polarisiertem und unpolarisiertem P[VDF-TrFE] ist auch anhand der Ausdehnungs-Hystereseschleifen nach T. Furukawa [97] erkennbar. Zieht man den in Abb. 2.15a angepassten linearen Feldanteil (blaue Linie) ab, erhält man einen entsprechenden Kurvenverlauf (siehe Abb. 2.15b). Die bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke bestehende maximale Unordnung der Polarisation führt zu einer Materialerhöhung – nach T. Furukawa [97] etwa 0,2 % für ein Copolymer mit 65 mol%-igen VDF-Anteil. Nach der Neuorientierung der Polarisation und der Einheitszelle ist die Materialausdehnung im polarisierten Fall entlang der Polarisation wieder geringer. Die Dehnung beträgt aufgrund der polykristallinen Natur des Materials mit vielen verschiedenen Orientierungen der Einheitszellen in dem in Abb. 2.15 gezeigten Fall keine 2 %. Es wird aber ersichtlich, dass die zum ferroelastischen Schalten nötigen Dehnungen in den Polymermaterialien einfach erreicht werden können.

Mit der Einheitszelle ist in PVDF- und P[VDF-TrFE]-Materialien stets auch die Polarisationsrichtung verbunden. Eine Neuorientierung der Einheitszelle hat folglich immer eine Drehung des Polarisationsvektors zu Folge. Aus dem ferroelastischen Effekt ergibt sich somit immer auch ein ferroelektrischer Folgeeffekt. Die Polarisationsrichtung dreht sich entsprechend der dick gezeichneten Pfeile immer in Richtung der Gitterstauchung.

2.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) ist eine in der Physik und Materialwissenschaft häufig angewendete Methode und dient in der vorliegenden Arbeit als zentrale Untersuchungstechnik zur nanoskopischen Bestimmung der Oberflächentopographie sowie zur Charakterisierung physikalischer Eigenschaften dünner bzw. oberflächennaher Schichten. Sie wurde erstmals 1986 durch G. Binnig et al. vorgestellt [99] und gehört – ebenso wie die zuvor entwickelte Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) [100] – zur Gruppe der Rastersondenmethoden. Bei Rastersondenmethoden erfolgt die Bildgebung durch das punktweise Abtasten eines Probenbereiches mit einer Sonde und nicht durch einen optischen Aufbau. Im Gegensatz zum STM benötigt das AFM keine leitfähige Oberfläche.

Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie beruht auf der Detektion der Kraftwechselwirkung zwischen einer Messspitze (*tip*) und einer Probe. So ist eine Abbildung bis zu atomarer Auflösung möglich [101]. Es sind bis heute verschiedene Abwandlungen und Erweiterungen, z. B. zum Messen von Oberflächenladungen [102] und lokalen Strömen [103], entwickelt worden. Ebenso sind magnetische [104] und chemische Wechselwirkungen [105] sowie Elastizitätseigenschaften der Oberfläche [106, 107] messbar.

2.2.1. Funktionsweise

Das Grundprinzip der Rasterkraftmikroskopie ist in Abb. 2.16a dargestellt. Die Funktionsweise ist vielfach – z. B. durch G. H. Michler [108], H. Schönherr et al. [109], B. Voigtländer [110], B. Bhushan et al. [111], D. Sarid [112] und S. N. Magonov [113] – umfassend erläutert worden. Eine kurze Darstellung mit den in der Arbeit notwendigen Modi wird im Folgenden vorgenommen.

Die Rasterkraftmikroskopie beruht auf einer Kraftwechselwirkung zwischen der Probe und einer feinen Messspitze. Die Messspitze ist an einem Federbalken (*Cantilever*) befestigt (vgl. Abb. 2.16b), der sich durch die Wechselwirkung verbiegt. Zur Detektion gibt es verschiedene Ansätze. So hat G. Binnig et al. [99] diese Verbiegung mittels eines zusätzlichen Rastertunnelmikroskops auf der Messspitze detektiert [99]. Weitere Detektionsvarianten basieren z. B. auf einem Kondensator auf dem Cantilever [114] oder auf piezoresistiven Sensoren [115]. Durchgesetzt hat sich eine vergleichsweise einfache, aber sehr sensitive Methode, bei der ein Laserstrahl auf die Spitze fokussiert und von dort auf einen 4-Segment-Photodetektor reflektiert wird [116] (siehe Abb. 2.16a). Verbiegungen des Cantilevers führen zu einer relativen Änderung des Einfallswinkels des Laserstrahls und somit zu einer Verschiebung des von der Spitze reflektierten Strahls auf der Photodiode. Diese Verschiebung wird detektiert.

Zur Bildentstehung wird die Messspitze zeilenweise über einen vorgegebenen Probenbereich mittels eines x - y - z -Piezoscanners gerastert.³ Die Bewegungsrichtung entlang der Zeile wird als schnelle Scanrichtung (*Fast-Scan-Richtung*) bezeichnet. Es ist zu bemerken, dass sich die Messspitze auf derselben Linie hin und her bewegt – üblicherweise als *Trace*- und *Retrace*-Richtung bezeichnet. Die Bewegung von einer Zeile zur nächsten Zeile erfolgt entlang der langsamen Scanrichtung (*Slow-Scan-Richtung*).

Die Verbiegung des Cantilevers – als abtastsensitives Messsignal – wird in einem Regelkreislauf, der *Feedback*-Schleife, mit einem Sollwert verglichen. Kommt es zu einer Abweichung des

³Die Scanner erreichen je nach Gerätetyp Größenbereiche von $\approx 100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$ in der Ebene und bis zu $15 \mu\text{m}$ in z -Richtung.

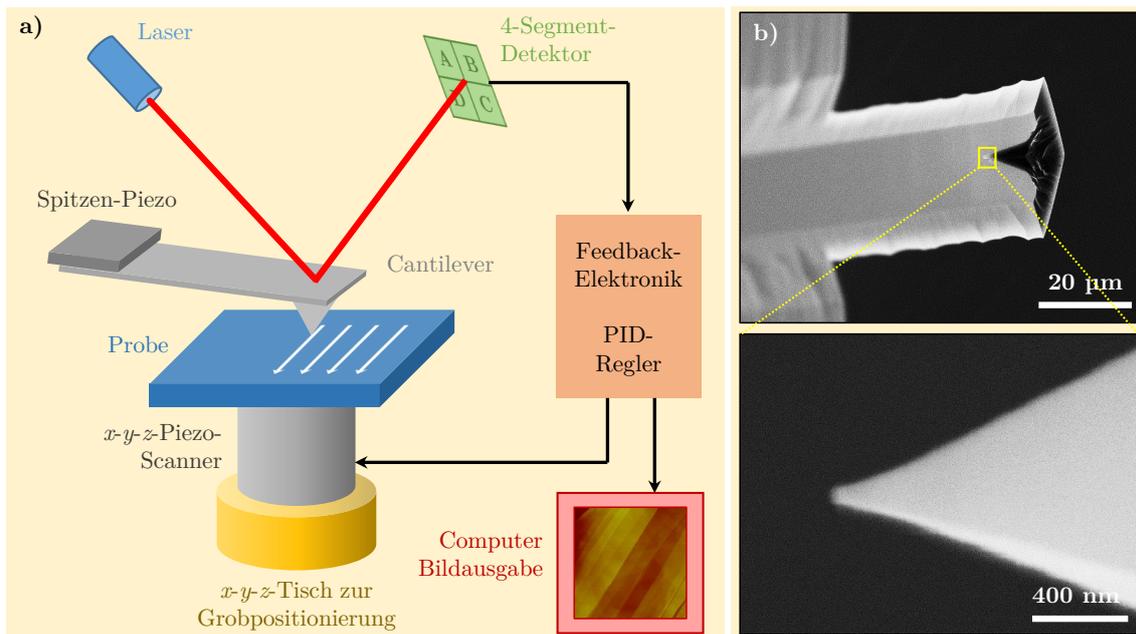


Abb. 2.16.: a) Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops, b) raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen eines typischen AFM-Cantilevers (oben) und dessen Messspitze (unten).

Ist- vom Sollwert der Cantileverbiegung, so wird diese durch eine automatische Anpassung des z -Scanners, welcher als Abstandsregler wirkt, wieder hergestellt. Diese Nachregelung der *Feedback*-Schleife wird als Höhensignal der Probe verwendet. Die x -, y - und z -Piezos können sich sowohl an der Probe (*Sample-Scanner*) als auch an der Messspitze (*Tip-Scanner*) befinden. Bei einigen Scannern wird die zur Positionseinstellung nötige Piezospannung zudem lediglich durch Kalibrierfaktoren eingestellt (*Open-Loop-Scanner*). Heutzutage sind häufig zusätzliche (zumeist kapazitive) Sensoren am Scanner verbaut, mit denen die Scannerposition überprüft wird sowie *Drift*- und *Hystereseeffekte* der Piezokristalle in einer zusätzlichen Regelschleife ausgeglichen werden [110]. Hier spricht man von *Closed-Loop-Scannern*. Des Weiteren besitzen alle Kraftmikroskope einen – manchmal motorisierten – Probenstisch zur Grobpositionierung, mit dem die Spitze über der betreffenden Oberflächenstelle platziert und grob angenähert werden kann. Die ermittelten Messdaten werden an einen Computer übertragen, über den weitere Berechnungen sowie die Bildausgabe stattfinden und über den das Mikroskop bedient wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zweckbezogen verschiedene Rasterkraftmikroskope verwendet, auf die – sofern zum Verständnis nicht benötigt – im Fließtext nicht einzeln hingewiesen wird. Eine kurze Erläuterung aller genutzten Kraftmikroskope mit den jeweils für die Arbeit verfügbaren Modi wird in Anhang A ab Seite 141 gegeben. Alle Bilder wurden mit der freien Software *Gwyddion* [117] ausgewertet. Modusbezogen sind zudem verschiedene Typen von AFM-Messspitzen verwendet worden. Eine Übersicht hierzu ist in Anhang B ab Seite 147 aufgezeigt. Weitere Informationen zu verschiedenen Typen und deren Herstellung bieten J. Hafner et al. [118].

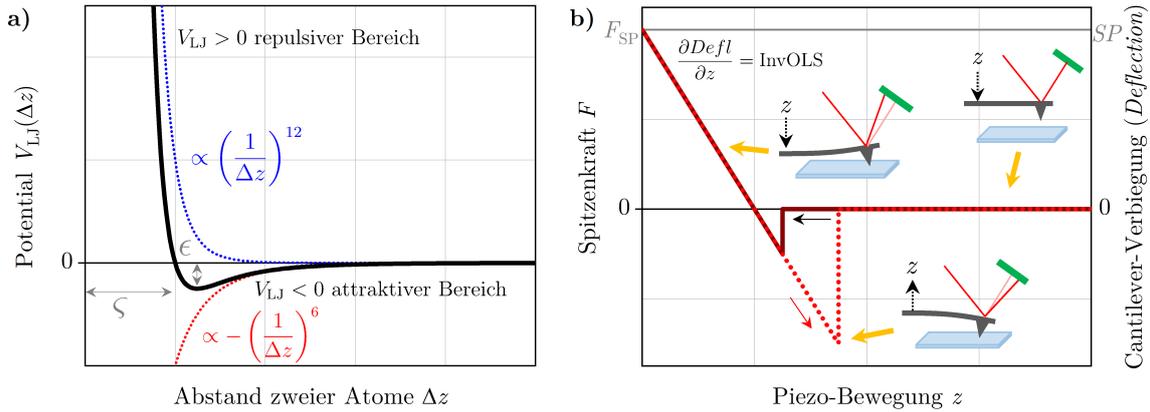


Abb. 2.17.: a) LENNARD-JONES-Potential V_{LJ} zwischen zwei Atomen in einem Abstand Δz (ζ und ϵ sind elementspezifische Konstanten), b) idealisierte Kraft-Abstands-Kurve eines Cantilevers zur Bestimmung der inversen optischen Cantileversensitivität (InvOLS).

2.2.2. Kraftwechselwirkung und Signaldetektion

Zur Beschreibung der Kraftwechselwirkung zwischen Messspitze und Probe wird die Betrachtung zunächst auf die Wechselwirkung zweier Atome mit einem Abstand Δz vereinfacht. Sie kann durch das LENNARD-Jones-Potential

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\zeta}{\Delta z} \right)^{12} - \left(\frac{\zeta}{\Delta z} \right)^6 \right], \quad (2.5)$$

beschrieben werden, welches in Abb. 2.17a in Abhängigkeit von Δz dargestellt ist. ζ und ϵ sind elementspezifische Konstanten und entsprechen dem Abstand Δz bei $V_{LJ} = 0$ – dem Atomdurchmesser – sowie der Tiefe der Potentialbarriere. Bei großen Abständen Δz besteht nur eine sehr schwache attraktive Wechselwirkung, die vernachlässigt werden kann. Nähern sich die zwei Atome an, so dominieren bis zu etwa einem Nanometer attraktive VAN-DER-WAALS-Kräfte ($\propto -\Delta z^{-6}$). Bei $\Delta z \lesssim 1$ nm überwiegt eine stark repulsive Wechselwirkung, die durch das Pauli-Verbot überlappender Orbitale (beschrieben durch den Δz^{-12} -Term) hervorgerufen wird. Beide Anteile der Wechselwirkung sind kurzreichweitig.

Die Wechselwirkung zwischen der Messspitze und der Probe wird als Superposition vieler Atom-Atom-Wechselwirkungen verstanden, die vereinfachend als Wechselwirkung einer Kugel (der Spitze) mit einer unendlich ausgedehnten Fläche angesehen wird. In der Folge verringern sich die – die Wechselwirkung beschreibenden – Exponenten des LENNARD-JONES-Potentials in Gl. (2.5) [112]. Eine umfassende Erläuterung zur Spitzen-Proben-Wechselwirkung wird von F. L. Leite et al. [119] gegeben.

Die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe ist maßgebend für die Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven [108, 119, 120], mit denen die Verbiegung des Cantilevers über die z -Bewegung des Piezos gemessen wird. Der Verlauf einer solchen Kurve ist in Abb. 2.17b skizziert. Bei großen Abständen zwischen Spitze und Probe (in Abb. 2.17b rechts) dominiert die Rückstellkraft des als Blattfeder wirkenden Cantilevers über die attraktive, nur kurzreichweitige, VAN-DER-WAALS-Kraft – der Cantilever ist nicht verbogen (Ausgangslage). Nähert man Spitze und Probe einander an (z wird kleiner), schnippt die am Federbalken befestigte Spitze auf die Probe, sobald die attraktiven Kräfte – die Van-der-Waals-Kraft und

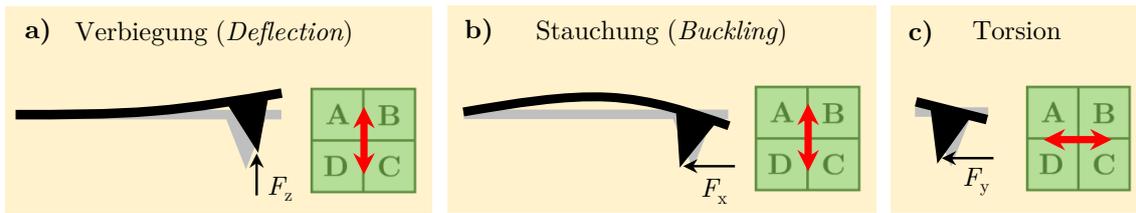


Abb. 2.18.: Auf die Spitze wirkende Kraftkomponenten, damit verbundene Verbiegung des Cantilevers und Verschiebung des Laserstrahls auf dem Photodetektor, a) Eine Kraft senkrecht zur Spitze führt zur Verbiegung des Cantilevers, b) eine Kraft parallel zum Cantilever führt zur Stauchung, c) eine Kraft in der Ebene senkrecht zum Cantilever führt zur Torsion.

die, aufgrund des immer auf der Probe vorhandenen Wasserfilms wirkende, Kapillarkraft – die Rückstellkraft des Cantilevers überwiegen (Verlauf der roten Linie in Abb. 2.17b) [120]. Die weitere Annäherung führt aufgrund der repulsiven Wechselwirkung des Pauli-Verbots zu einer starken Verbiegung des Cantilevers bis zu einer vordefinierten maximalen Verbiegung, dem *Setpoint* bzw. der *Setpoint-Kraft* F_{SP} . Die Verbiegung der Spitze ist hierbei proportional zur Verschiebung des Laserstrahls auf dem Detektor und, nach dem näherungsweise anwendbaren HOOKEschen Gesetz, proportional zur angelegten Kraft. Aus dem Anstieg kann die inverse optische Cantileversensitivität (*inverse optical lever sensitivity*, InvOLS) gewonnen werden (siehe Abb. 2.17b). Mit ihr wird die üblicherweise in „V“ oder „nA“ angegebene Detektoranzeige kalibriert und in eine Wegstrecke umgewandelt.

Beim Abheben des Cantilevers von der Probe (gestrichelte Linie in Abb. 2.17b) bleibt die Spitze aufgrund der attraktiven Kräfte länger an der Probe haften, was zu einer „negativen“ Spitzenkraft führt (die Messspitze zieht an der Probe). Der Cantilever schnippt von der Probe wieder in den nicht deformierten Zustand zurück, sobald die Rückstellkraft des Cantilevers wieder überwiegt. Die Rückstellkraft hängt von der Spitzengröße, der Haftreibung und dem Grad der Spitzenverschmutzung ab. Befinden sich Materialreste an der Spitze, so wirken diese attraktiv in Richtung der Kapillarkräfte und somit der Rückstellkraft entgegen.

Mit der Kraft-Abstands-Kurve wird die Verbiegung des Cantilevers (siehe Abb. 2.18a) bei vertikal wirkender Kraft F_z – die sogenannte *Deflection* – kalibriert. Die *Deflection* wird ermittelt, indem die Lichtintensität (als Spannungs- oder Stromsignal) jedes Photodetektor-Segmentes gemessen und mit der Vorschrift

$$(A + B) - (C + D) \quad (2.6)$$

zusammengerechnet wird. So kann eine Verschiebung des Laserstrahls auf der Detektoroberfläche erkannt werden. Wandert der Laserstrahl z. B. durch Cantileververbiegung auf dem Detektor nach oben, steigt auch die *Deflection*.

Das *Deflection*-Signal wird vom sogenannten Stauchen (*Buckling*) des Cantilevers überlagert, welches entsteht, wenn eine laterale Kraft F_x parallel zum Federbalken ausgeübt wird (Abb. 2.18b). Dies geschieht zum Beispiel, wenn die *Fast-Scan*-Richtung parallel zur Cantileverorientierung liegt oder die Messspitze an Höhenstufen auf der Probe „hängen“ bleibt. Der Einfluss des *Buckling* ist stark von den Cantilever-Parametern abhängig. Kurze Cantilever mit hoher Kraftkonstante zeigen deutlich geringere *Buckling*-Effekte als lange, weiche Cantilever.

Wirkt eine laterale Kraft F_y senkrecht zum Federbalken, führt dies zur Torsion des Cantilevers und folglich zu einer lateralen Verschiebung des Laserstrahls auf dem Detektor

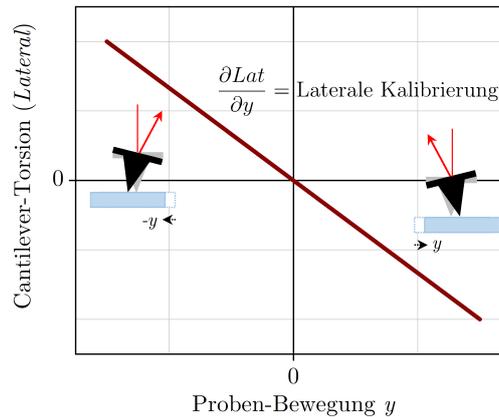


Abb. 2.19.: Laterale Kalibrierungs-Kurve mit Prinzipskizzen.

(Abb. 2.18c).⁴ Diese Verschiebung – das sogenannte *Lateral*-Signal – wird auf dem Detektor analog der *Deflection* mittels den gemessenen Intensitäten der Detektorsegmente nach

$$(A + D) - (B + C) \quad (2.7)$$

berechnet. Eine Verschiebung des Laserstrahls auf dem Detektor nach rechts hat z. B. eine Verringerung des *Lateral*-Signals zur Folge.⁵ Somit besteht die Möglichkeit, Probenbewegungen unter der Spitze in der Ebene sowie Reibungseffekte – z. B. bei der Reibungskraftmikroskopie [121] – zu analysieren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit besitzt das *Lateral*-Signal für die Messung von Probenbewegungen in der Ebene eine entscheidende Bedeutung. Zur Kalibrierung gibt es verschiedene Ansätze, die z. B. von M. Munz in Referenz [122] zusammengefasst wurden. In der vorliegenden Arbeit wird ein einfacher – eigens nach dem Schema von W. Wang et al. [98] entwickelter – Ansatz verwendet, bei dem die Probe mit aufgesetzter Messspitze wenige Nanometer in *y*-Richtung (senkrecht zum Cantilever) hin und her bewegt wird. Die lineare Regression des gemessenen *Lateral*-Signals (siehe Abb. 2.19) über den Probenversatz ergibt die inverse laterale Cantileversensitivität. Abschließend sei bemerkt, dass Änderungen des Laserstrahls auf dem Detektor häufig einen lateralen und einen vertikalen Anteil besitzen und sich somit gleichzeitig auf *Deflection*- und *Lateral*-Signal auswirken.

Mit Kenntnis der vertikalen InvOLS kann die Federkraftkonstante k des Cantilevers ermittelt werden, die zur Kalibrierung der Wechselwirkungskräfte zwischen Messspitze und Probe notwendig ist. Hierfür gibt es verschiedene Methoden (siehe C. P. Green et al. [123]). In der vorliegenden Arbeit wurde die thermische Methode nach J. L. Hutter et al. [124], verarbeitet durch D. A. Walters et al. [125], verwendet. Dazu ist das thermische Rauschen des Cantilevers aufgenommen und daraus mittels FOURIER-Transformation ein Amplitudenspektrum (A) ermittelt worden. Der Resonanzpeak wurde mithilfe eines harmonischen Oszillator-Modells

⁴Die Definition der Bewegungsrichtungen in der Ebene – x (parallel zum Cantilever) und y (senkrecht zum Cantilever) – dient nur der Orientierung. Sie wird in den Grundlagen einheitlich gehandhabt, hängt jedoch vom verwendeten Mikroskop sowie dem jeweiligen Bezugssystem ab.

⁵Die der Laserstrahlverschiebung zugrunde liegende Torsionsrichtung des Cantilevers hängt von der optischen Geometrie des jeweiligen Kraftmikroskops ab. Die Skizzen in Abb. 2.19 dienen nur zur Orientierung.

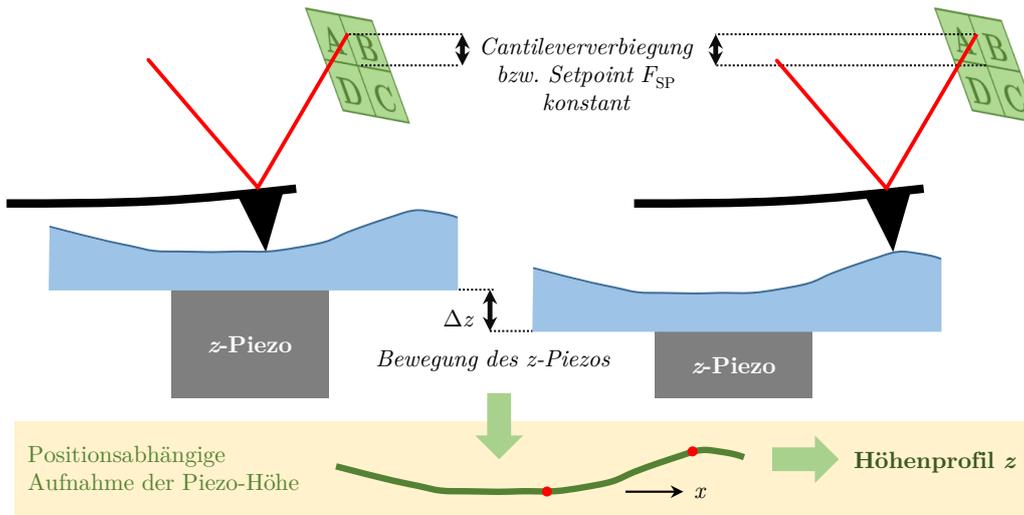


Abb. 2.20.: Prinzip der Topographie-Abbildung beim Kontakt-Modus.

in Abhängigkeit von der Frequenz f

$$A(f) = A_V \cdot \frac{f_0^2}{\sqrt{(f_0^2 - f^2)^2 + \frac{f_0^2 f^2}{Q^2}}} \quad (2.8)$$

angepasst, wobei f_0 die Resonanzfrequenz des Cantilevers, Q den Qualitätsfaktor und A_V den Amplitudenvorfaktor definieren. Unter Einbeziehung der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T kann die Kraftkonstante nach

$$k = \frac{k_B T}{\frac{\pi}{2} f_0 Q A_V^2}. \quad (2.9)$$

berechnet werden, woraus für jede Cantilever-Verbiegung die dazugehörige Wechselwirkungskraft ermittelt werden kann. Auf Grund der Vielfalt der genutzten Mikroskope war es notwendig, die Kraftkalibrierung zu vereinheitlichen. Zu diesem Zweck wurde zur Kalibrierung der Cantilever eine systematische Methode verwendet, indem alle Messspitzen mit dem Mikroskop **MFP3D** und der oben beschriebenen, darin vordefinierten, Prozedur kalibriert wurden.

2.2.3. Kontakt-Modus

Der Kontakt- (*Contact*-) Modus bezeichnet den einfachsten AFM-Modus. Er ist vielseitig modifizierbar und findet noch heute eine breite Anwendung. Das Grundprinzip beruht auf dem Konstant-Halten einer festgelegten Wechselwirkungskraft im repulsiven Bereich – einem definierten *Setpoint* F_{SP} (veranschaulicht in der Kraft-Abstands-Kurve in Abb. 2.17b). Dazu wird der z -Piezo beim Abrastern der Probe mithilfe der Regelschleife immer so nachgestellt, dass die Cantileververbiegung konstant gehalten wird, wie es in Abb. 2.20 skizziert ist. Ändert sich die Probenhöhe (wie in Abb. 2.20 dargestellt beim Scan von links nach rechts), wird die Ausdehnung des z -Piezos so nachgeregelt, dass die Bedingung erfüllt ist und der *Setpoint* F_{SP} – die Verschiebung des Laserstrahls auf dem Photodetektor – konstant

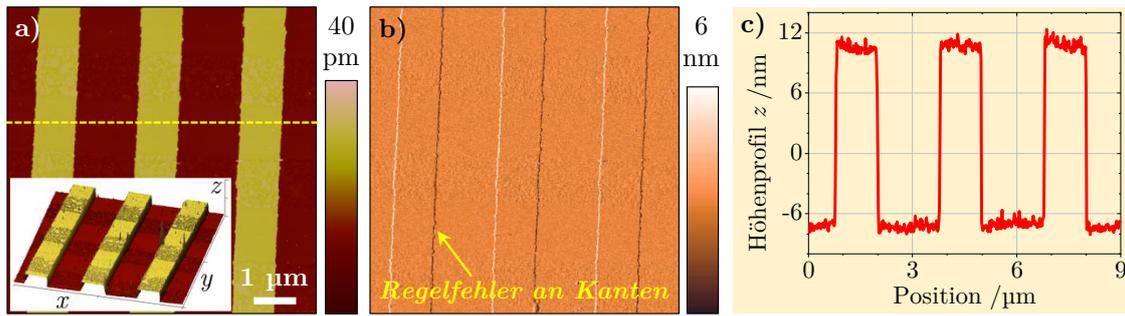


Abb. 2.21.: Darstellung einer definierten Höhenstruktur im Kontakt-Modus, a) Höhenbild mit dreidimensionaler Darstellung des Probenbereiches, b) Deflection-Abbildung des Regelfehlers, c) Linien-Höhenprofil entlang der in a) gelb markierten Linie.

bleibt. Aus der Höhenänderung des z -Piezos wird mittels Kalibrierfaktoren das Höhensignal, welches der Probestopographie entspricht, gewonnen und in Falschfarbendarstellung auf dem PC dargestellt. Für die vorliegende Arbeit wurden zur besseren Übersichtlichkeit für die verschiedenen Signalarten verschiedene, charakteristische Farbskalen gewählt, um die Zuordnung der Bilder zu jeweiligen Signalarten zu vereinfachen. Eine Übersicht aller verwendeten Farbskalen ist in Anhang C in Tab. C.1 auf Seite 154 gegeben.

Abbildung 2.21a zeigt das Höhenbild eines Stufentestobjektes, welches zusätzlich dreidimensional abgebildet ist. Es wird ersichtlich, dass die normalerweise übliche Falschfarbendarstellung eine dreidimensionale Aussage zur beobachteten Fläche besitzt. Zusätzliche Informationen bietet der *Deflection*-Kanal (Abb. 2.21b), der direkt die Verschiebung des Laserstrahls auf der Photodiode abbildet und somit aufzeigt, an welchen Stellen der Regelkreislauf nicht in der Lage ist, die Cantilverbiegung auszugleichen. Solche Verschiebungen treten insbesondere an Kanten bzw. starken Höhenänderungen der Probe auf, an denen der Regelkreislauf den z -Piezo nachregeln muss (helle bzw. dunkle Linien in Abb. 2.21b). Der Regelkreislauf besteht aus einem PID-Regler (*proportional-integral-derivative controller*), dessen Regelgeschwindigkeit durch vom Nutzer einzustellende *Gains* gesteuert wird. Eine sorgfältige Wahl der *Gains* ist hierbei entscheidend, um den Regelfehler zu minimieren, dabei jedoch keine Artefakte (Überschwingungen) durch zu schnelles Nachregeln des Piezos zu generieren.

Aus den gemessenen dreidimensionalen Daten können Linienprofile gewonnen (Abb. 2.21c) und daraus Höhenstufen gezeigt und vermessen werden. Des Weiteren können aus den Messdaten Histogramme und Angaben zur Oberflächenrauigkeit ermittelt werden, so z. B. die als Standardmaß geltende mittlere quadratische Rauigkeit (Effektivwert, *root mean square*, *RMS*). Sie wird nach

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (2.10)$$

berechnet und berücksichtigt das Quadrat der Differenz aus der Höhenangabe z_i aller n Bildpunkte zum Mittelwert der Höhenangaben aus allen Bildpunkten \bar{z} .

Um die Höheninformationen interpretieren zu können, ist eine Korrektur der Rohdaten nötig, um Artefakte – z. B. durch eine schräg eingebaute Probe oder durch Messprobleme entstandene Höhengsprünge – zu eliminieren. Einige Scanner bewegen die Probe aufgrund

ihrer Bauweise als Röhrenscanner auf einer Kreisoberfläche,⁶ was insbesondere bei großen Bildausschnitten ebenfalls korrigiert werden muss. Jeder Höhenmessung wurde zur Korrektur der Hintergrund 2. Ordnung zum Ausgleich von Bahnkrümmung des Piezos und ggf. einer schrägen Probenlage abgezogen. Bei zusätzlichen Störungen, z. B. Höhengsprüngen, sind die Daten zusätzlich geglättet worden. Eine ausführliche Erklärung dieser und weiterer möglicher Bildkorrekturen ist von H. Schönherr et al. in Referenz [109, S. 60ff] gegeben.

Neben den Vorteilen birgt der Kontakt-Modus jedoch auch zahlreiche Nachteile. Die Messspitze wird durchgängig über die Probe gezogen. Dadurch kommt schnell zum Abstumpfen der Messspitzen (bei harten Materialien) bzw. die Proben können beschädigt bzw. zerkratzt werden (bei weichen Proben), da die Messspitze dann deutlich härter als die Probe an sich ist. Einführungen in das weite Feld spitzen- und methodenbedingter AFM-Artefakte sind von H. Schönherr et al. und B. Voigtländer gegeben [109, 110]. Zur Vermeidung von Probenschädigungen bieten sich insbesondere für große Übersichtsbilder andere, schonendere Abbildungsverfahren an, welche nachfolgend diskutiert werden.

2.2.4. Weitere Topographische Modi

Tapping-Modus

Der *Tapping*-Modus – auch *Semiconduct-*, *Intermittend-Contact-* oder *AC*-Modus genannt – wurde als oberflächenschonendes Verfahren bereits kurz nach Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie von der Firma DIGITAL INSTRUMENTS entwickelt und zählt zu den Standard-Abbildungsmodi. Eine der ersten Veröffentlichungen wurde im Jahr 1993 von Q. Zhong et al. [126] publiziert. Der *Tapping*-Modus dient in der vorliegenden Arbeit für ergänzende Untersuchungen und Übersichtsbilder. Eine umfassende Beschreibung ist in den Referenzen von H. Schönherr et al. [109], S. N. Magonov [113], A. Schirmeisen et al. [127] und T. Henze [128] vorgenommen.

Der *Tapping*-Modus basiert darauf, dass der Cantilever durch einen daran befestigten Piezo (siehe Abb. 2.16a) nahe der Resonanz zum Schwingen angeregt wird. Zur theoretischen Beschreibung wird der Cantilever als harmonischer Oszillator mit angehängter Spitze und externer Anregung angesehen. Die Schwingungsamplitude A und die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ (siehe durchgezogene Linien in Abb. 2.22a) können unter Berücksichtigung der externen Anregung (Amplitude a_0 , Frequenz ω_{ext}), der Eigenresonanz ω_0 (rund 10 – 1000 kHz) und der Masse m nach

$$A(\omega_{\text{ext}}) = \frac{a_0}{m\sqrt{(\omega_{\text{ext}}^2 - \omega_0^2)^2 + \omega_{\text{ext}}^2\omega_0^2Q^{-2}}} \quad (2.11)$$

$$\Delta\varphi(\omega_{\text{ext}}) = \arctan\left(\frac{\omega_{\text{ext}}\omega_0}{Q(\omega_{\text{ext}}^2 - \omega_0^2)}\right) \quad (2.12)$$

berechnet werden. Q ist der Qualitätsfaktor. Die Herleitung ist in der Dissertation von T. Henze in Referenz [128] sowie in den Veröffentlichungen von K. Schröter et al. und T. Henze et al. zu finden [129, 130].

Die freie Schwingungsamplitude A_0 der angeregten Cantileverschwingung beträgt zumeist mehrere zehn Nanometer und wird mit einem *Lock-In*-Verstärker (LIV) (siehe Referenz [131] und Abschn. 2.2.5) aus der *Deflection* ausgelesen. Bei geringem Spitzen-Proben-Abstand

⁶Dies betrifft das **NTEGRA Aura**, das **D3000** und das **Multimode**.

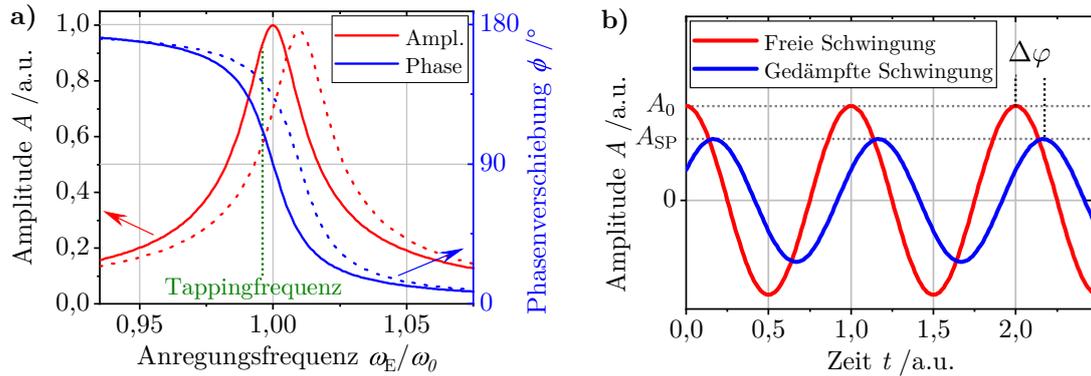


Abb. 2.22.: Grundlagen des Tapping-Modus: a) Verlauf von Amplitude und Phasenverschiebung eines frei schwingenden AFM-Cantilevers (durchgezogene Linien) sowie eines gedämpft schwingenden Cantilevers (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz, b) schematische Darstellung der Amplitudenverringerng und Phasenverschiebung der gedämpften Schwingung bei Probenkontakt im Vergleich zur freien Schwingung des Cantilevers.

interagiert die Messspitze mit der Probe. Die dabei entstehende Kraftwechselwirkung mit dem Cantilever kann hierbei entsprechend B. V. Derjaguin et al. [132] beschrieben werden (siehe auch Referenz [128]) und wirkt dem harmonischen Oszillator als Dämpfungsglied entgegen. In der vorliegenden Arbeit wurde der Cantilever im repulsiven Modus angeregt. Die Anregungsfrequenz ist geringer als die Resonanzfrequenz (grüne Markierung in Abb. 2.22a), wodurch die Spitze in jeder Periode kurzzeitig wenige Nanometer in die Probe eindringt und vorrangig repulsive Wechselwirkungen vorliegen [133]. Die Dämpfung führt zu einer Verschiebung der Resonanzkurve zu höheren Frequenzen, dadurch zu einer Verringerung der Schwingungsamplitude und einer Phasenverschiebung [113, 133] zur Anregungsschwingung. Dies ist vereinfacht in Abb. 2.22a anhand der gestrichelten Linien dargestellt. Der zeitliche Verlauf der freien und der gedämpften Schwingung ist in Abb. 2.22b veranschaulicht.

Beim *Tapping*-Modus wird die Amplitudenverringerng als konstant zu haltende Regelgröße A_{SP} – dem Amplituden-*Setpoint* – für den Regelkreislauf verwendet. Die Phasenverschiebung gibt Auskunft über Härteunterschiede im Material, da das Dämpfungsglied von der Probenhärte abhängt [108, 134]. Je härter das Material ist, umso größer ist die Phasenverschiebung. Dies ermöglicht z. B. in Polymeren die Unterscheidung von amorphen und kristallinen Bereichen. Abbildung 2.23 zeigt das AFM-Höhen- und Phasenbild eines Polymerblends mit geringer Kristallinität – gemessen im *Tapping*-Modus. Die Topographie-Abbildung entsteht durch den Regelkreislauf analog dem Kontakt-Modus. Anhand von Helligkeitsunterschieden im Phasenbild ist die kristalline Struktur der Probenoberfläche zu erkennen. Dunkle Bereiche mit geringer Phasenverschiebung deuten auf amorphe Bereiche, helle Striche und Bereiche auf kristalline Lamellen hin. Für die sorgfältige Interpretation von Kontrastunterschieden in den *Tapping*-Modus-Bildern sind weitere Betrachtungen notwendig, auf die nicht gesondert eingegangen und auf die Veröffentlichungen von R. Godehardt et al. und T. Henze et al. verwiesen wird [130, 136].

Zu den Vorteilen des *Tapping*-Modus gehört neben der morphologischen Aussagekraft des Phasenbildes, dass die Messspitze bei jeder Schwingung nur kurzzeitig in die Probe eindringt. Daher wirken auf sie nahezu keine lateralen Kräfte und sie stumpft deutlich langsamer als beim Kontakt-Modus ab. Die Probenoberfläche wird nahezu nicht geschädigt.

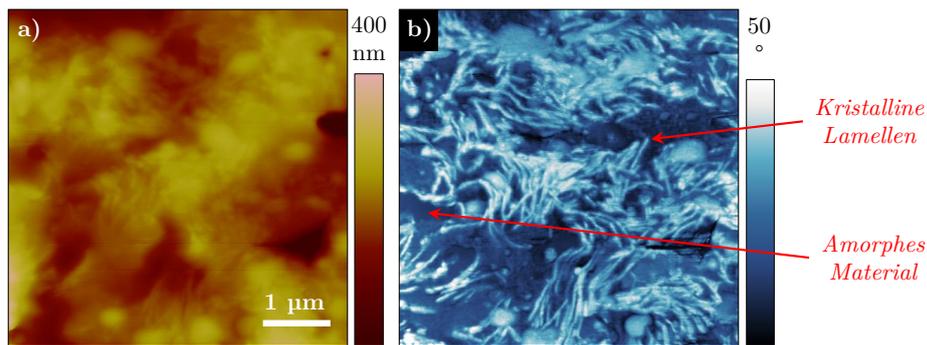


Abb. 2.23.: a) AFM-Höhenbild und b) Phasenbild eines Polymerblends aus Polyethylen hoher Dichte und einem Ethylen-Octen-Copolymer, gemessen im Tapping-Modus, Messdaten aus [135].

Insbesondere bei den weichen Polymerproben muss unabhängig eine sorgsame Cantilever- und Parameterauswahl vorgenommen werden, da zu harte Cantilever oder ein zu geringer Amplituden-*Setpoint* auch weiterhin zu Oberflächenschädigungen führen können.

PF-QNM-Modus

Der *PeakForce Quantum-Nano-Mechanical-Mapping*-Modus (PF-QNM) ist ein von der Firma BRUKER entwickelter, oberflächenschonender Modus zur Aufnahme lokaler mechanischer Oberflächeneigenschaften [137, 138]. Er beruht auf der Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven (siehe Abb. 2.24a) während des Scannens. Dazu wird der Spitzen-Proben-Abstand durch den z -Piezo sinusförmig mit einer Frequenz von 2 kHz verändert, wodurch die Spitze die Probe in jeder Periode nur kurzzeitig berührt. Laterale Kräfte zwischen Spitze und Probe werden beim Scannen weitgehend vermieden. Durch eine schnelle Auswertelektronik werden die Kraft-Abstands-Kurven simultan ausgewertet und der Regelkreislauf regelt die Ausgangslage des z -Piezo immer so nach, dass ein fest *Deflection-Setpoint* (F_{SP}) bei maximaler Kraftwechselwirkung erreicht wird (Abb. 2.24a). Aus der Nachregelung des z -Piezos wird analog dem Kontakt-Modus das Höhenbild gewonnen. Der *Setpoint* wird dynamisch vom System festgelegt und optimiert, wodurch kleinstmögliche Wechselwirkungskräfte realisiert werden können [138]. Anhand der Kraft-Abstands-Kurven werden in Echtzeit mechanische Eigenschaften, z. B. das lokale Elastizitätsmodul E_m , ermittelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Logarithmus des lokalen Elastizitätsmoduls mit einem Fit des in Abb. 2.24a rot markierten Bereiches durch die AFM-Steuerungssoftware *NanoScope 9.10* [137] nach dem DERJAGUIN-MULLER-TOROPOV-Modell [132] bestimmt. Auf eine quantitative Auswertung der Daten (Kalibrierung von E_m) wurde verzichtet, da in der vorliegenden Arbeit lediglich qualitative Aussagen von Interesse sind.

Abbildung 2.24b zeigt das Höhenbild einer P[VDF-TrFE]-Schicht auf Silizium, in der hohe Lamellen (helle Bereiche) mit vorwiegend amorphem Zwischenmaterial (dunkle Bereiche) vorhanden sind. Das Bild des logarithmischen Elastizitätsmoduls – dargestellt in Abb. 2.24c – ist in den Bereichen der hohen Lamellen heller als in den umgebenden Bereichen. Die Lamellen besitzen folglich ein höheres Elastizitätsmodul. Im oberen linken (tieferen) Bildbereich ist jedoch auch eine fein gegliederte Lamellenstruktur erkennbar, die im Höhenbild nicht sichtbar wird. Des Weiteren zeigen die Aufnahmen in Abb. 2.24b und 2.24c, das mit dem PF-QNM-Modus auch sehr feine Strukturen aufgelöst werden können. Aufgrund der geringen

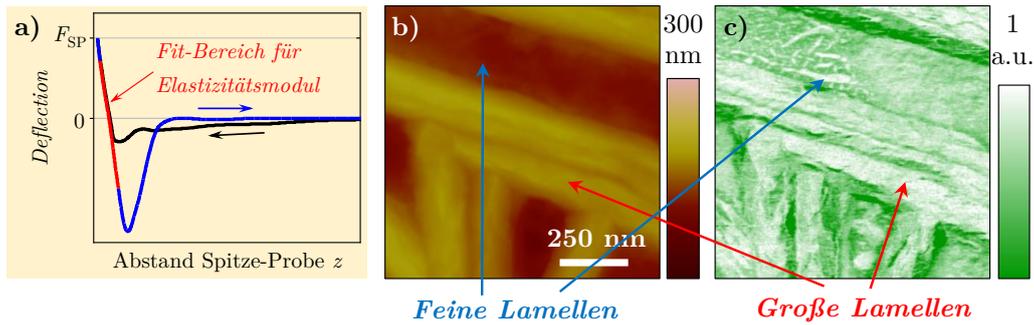


Abb. 2.24.: a) Beispiel einer zyklischen Kraft-Abstands-Kurve – eingezeichnet sind die Bereiche zur Signalermittlung nach [139], P[VDF-TrFE]-Lamellen auf Silizium-Substrat gemessen im PF-QNM-Modus; b) Höhenbild, c) Logarithmus des Elastizitätsmoduls – markiert sind große und, im Höhenbild nicht sichtbare, feine Lamellen; gemessen von C. Janetzki.

Wechselwirkungskräfte und der speziell für diesen Modus verfügbaren Spitzen (siehe Anhang B ab Seite 147) besitzt der Modus daher die beste laterale Auflösung aller verwendeten Modi und ist zur Charakterisierung der Probentopographie und der kristallinen Struktur verwendet worden.

2.2.5. Piezokraftmikroskopie (PFM)

Die lokale Untersuchung ferroelektrischer Domänen wurde mit der Piezokraftmikroskopie (*piezoresponse force microscopy*, PFM) durchgeführt – dem Hauptmodus der vorliegenden Arbeit, mit dem die dynamische elektromechanische Antwort einer ferroelektrischen Probe gemessen wird. Zunächst werden zunächst die für die vorliegende Arbeit notwendigen Grundlagen des PFM erklärt. Im Anschluss stehen verschiedene PFM-Modi sowie die Grenzen der Technik im Fokus. Einen umfassenden Überblick über die Piezokraftmikroskopie bieten unter anderem E. Soergel, S. V. Kalinin et al., M. Lilienblum und A. Gruverman et al. in den Referenzen [39, 140–142]. Eine ausführliche Behandlung der Kontrastmechanismen erfolgt in den Veröffentlichungen von S. Jesse et al., S. Hong et al. sowie T. Jungk et al. [143–145] und eine Übersicht verschiedener Anwendungen wird von D. Denning et al. in Referenz [146] gegeben. Erste ferroelektrische Messungen mit einem AFM wurden bereits 1992 durch P. Güthner et al. [13] durchgeführt. Die Veröffentlichung behandelt lokales Polen an P[VDF-TrFE]. Die Benennung des Messmodus als PFM geht auf A. Gruverman [147] bzw. P. Lehnen et al. [148] zurück.

Der prinzipielle Aufbau mit den wichtigsten Komponenten für den PFM-Modus ist in Abb. 2.25 dargestellt. Zwischen einem leitfähigen Cantilever mit kugelförmig angenommener Messspitze und der Grundelektrode unter der Probe wird von einem Generator eine Wechselspannung U_{Spitze} mit der Amplitude U_{AC} und der Kreisfrequenz ω angelegt.⁷

$$U_{\text{Spitze}} = U_{\text{AC}} \cdot \cos(\omega t) \quad (2.13)$$

Diese führt zu einem inhomogenen elektrischen Feld zwischen den Elektroden, dass in dünnen Schichten eine Form entsprechend Abb. 2.26a aufweist [39]. Das Feld direkt unter der Spitze

⁷ Sofern nicht anders angegeben, wurde in der vorliegenden Arbeit mit $U_{\text{AC}} = 1,5 \text{ V}$ gearbeitet. Geräteabhängig wird die Spannung entweder an die Spitze oder die Probe angelegt. Die jeweils andere Elektrode ist geerdet.

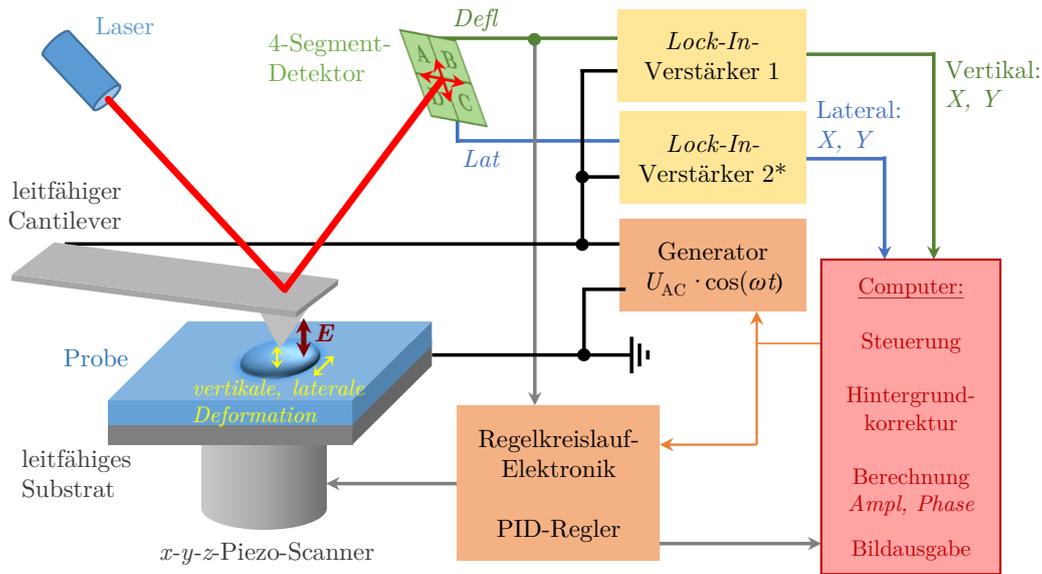


Abb. 2.25.: Prinzip der Piezokraftmikroskopie anhand des Aufbaus des *NTEGRA Aura*. * Der zweite Lock-In-Verstärker steht nicht in allen Mikroskopen zur Verfügung. In diesem Fall müssen vertikales und laterales Signal nacheinander mit demselben LIV gemessen werden.

wird vereinfachend als Parallelfeld wie in einem Plattenkondensator angenommen. Durch den inversen piezoelektrischen Effekt antwortet die Schicht lokal oszillierend mit Expansion oder Kontraktion entsprechend der angelegten Spannung, wie in Abb. 2.26b gezeigt ist. Nach T. Jungk hängt die resultierende Probenbewegung in z -Richtung s_z vom piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} entsprechend

$$s_z = d_{33} \cdot (U_{AC} \cdot \cos(\omega t + \varphi)) \quad (2.14)$$

ab [149].⁸ Eine zusätzliche Phasenverschiebung φ im Vergleich zur Anregungsspannung ist zu berücksichtigen. Sie beträgt zwischen zwei entgegengesetzt polarisierten Bereichen 180° , da sich die Probe bei gleicher Spannung genau umgekehrt verhält (Abb. 2.26c). Die Probenoszillation überträgt sich auf die Messspitze. Die Deformation kann durch den Photodetektor gemessen und mit einem *Lock-In-Verstärker* (LIV) ausgewertet werden, der vereinfacht als sehr scharfer Bandpass zu verstehen ist. Der LIV berücksichtigt zudem keine Gleichspannungsanteile – z. B. den eine konstante Verschiebung des Laserstrahls auf dem Photodetektor (F_{SP}).

Die Auswertung des Messsignals im LIV geschieht wie folgt: Die detektierte Probenbewegung $Defl \propto s_z$ nach Gl. (2.14) wird mit einem Referenzsignal derselben Frequenz $U_{ref} \propto \cos(\omega t)$ multipliziert.

$$Defl \cdot U_{ref} \propto d_{33} \cdot U_{AC} (\cos(\varphi) + \cos(2\omega t + \varphi)) \quad (2.15)$$

Durch einen Tiefpassfilter werden alle frequenzabhängigen Terme eliminiert.

⁸Vereinfachend wird zunächst davon ausgegangen, dass die Probe parallel bzw. antiparallel zum angelegten elektrischen Feld polarisiert ist.

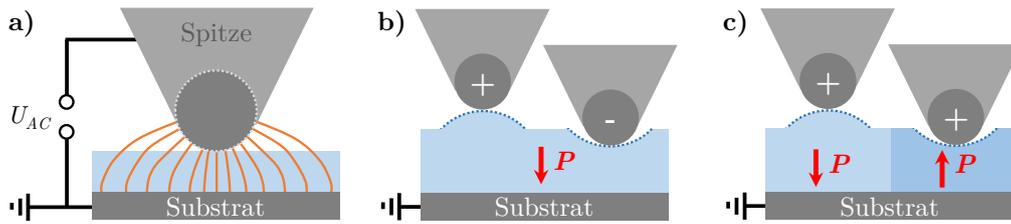


Abb. 2.26.: a) Skizzierte elektrische Feldverteilung zwischen Messspitze und Elektrode durch eine dünne Schicht, b) vereinfachte Darstellung der Probenbewegung bei positivem piezoelektrischem Koeffizienten und Anlegen eines elektrischen Feldes an eine ferroelektrische Schicht mit senkrechter Polarisation, c) Probenausdehnung bei unterschiedlichen Spitzenspannungen.

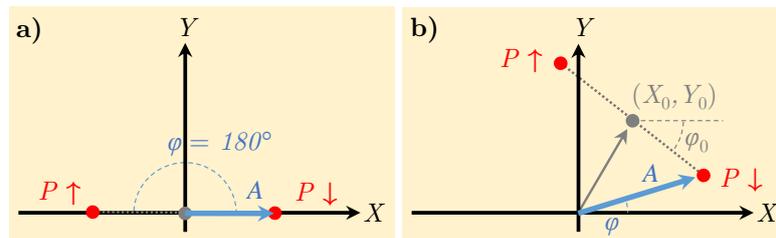


Abb. 2.27.: Veranschaulichung der LIV-Ausgabe im (X, Y) -Raum für zwei entgegengesetzte 180° -Domänen: a) im Idealfall, b) ohne Hintergrund- und Phasenkorrektur, eingezeichnet sind Amplitude und Phasenverschiebung.

$$X \propto d_{33} \cdot U_{AC} \cos(\varphi) \quad (2.16)$$

Analog wird das Signal mit einem um 90° phasenverschobenen Signal $U_{\text{ref},2} \propto \cos(\omega t + 90^\circ)$ multipliziert. Durch Anwendung des Tiefpassfilters folgt darauf:

$$Y \propto d_{33} \cdot U_{AC} \sin(\varphi) \quad (2.17)$$

Die Signale X und Y bilden die Ausgabe des LIV, die entsprechend Abb. 2.27a in einem (X, Y) -Diagramm dargestellt werden kann. Jeder Polarisationsrichtung ist vereinfacht ein Punkt im (X, Y) -Raum zugeordnet. Durch die Phasenverschiebung φ können verschiedene Domänen voneinander unterschieden werden. Mehrere Einflussfaktoren – die kapazitive Kopplung zwischen Probe und Cantilever, die Cantileverdynamik und Oberflächenladungen – führen zu komplexen und von der Form des Cantilevers abhängigen Eigenschwingungsmoden [144, 150], die einen systeminternen Hintergrund (X_0, Y_0) sowie eine zusätzliche Phasenverschiebung φ_0 hervorrufen und das Signal vom Koordinatenmittelpunkt verschieben und drehen (Abb. 2.27b) [39].⁹ Insbesondere bei kleinen Signalen ist daher eine Hintergrundkorrektur durch Abzug von (X_0, Y_0) notwendig, sodass zwischen beiden Polarisationsrichtungen $P \uparrow$ und $P \downarrow$ der korrekte Phasenunterschied von 180° gemessen wird.¹⁰ Damit die Punkte zusätzlich auf der X -Achse liegen, muss die Phase zusätzlich um $-\varphi_0$ korrigiert werden. Alle Informationen sind folglich im X -Kanal der LIV-Ausgabe gebündelt und der Y -Kanal enthält entsprechend Abb. 2.27a lediglich ein Rauschen. Diese Korrektur wird geräteabhängig bereits intern

⁹ φ_0 ist zudem durch die Auswerteelektronik beeinflusst.

¹⁰Je Länger und weicher ein Cantilever ist, umso stärker beeinflussen zusätzliche Schwingungsmoden das Signal und müssen korrigiert werden. Die Verwendung solcher Cantilever ist bei weichen Polymerproben jedoch nötig, um die Probe nicht zu zerstören.

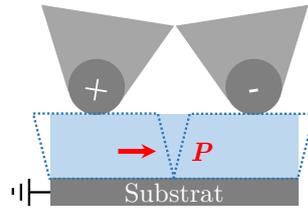


Abb. 2.28.: Vereinfachte Darstellung der Scherbewegung bei einer ferroelektrischen Schicht bei positiven piezoelektrischen Koeffizienten mit waagerechter Polarisierung.

durchgeführt oder wird manuell im Rahmen der Auswertung vollzogen.

Weitaus gebräuchlicher als die X - und Y -Ausgabe ist die Darstellung des PFM-Signals in Polarkoordinaten, welche entsprechend

$$Ampl = A = \sqrt{X^2 + Y^2} \propto d_{33} \cdot U_{AC} \quad (2.18)$$

und

$$Phase = \varphi = \arccos\left(\frac{X}{A}\right) \quad (2.19)$$

berechnet werden. Die Amplitude $Ampl = A$ entspricht dabei der Stärke der piezoelektrischen Antwort und die $Phase = \varphi$ der Polarisationsrichtung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird vorrangig mit dem Amplituden- und Phasensignal gearbeitet. An einigen Stellen ist auch der X -Kanal abgebildet, wenn hierdurch bessere Vergleichsmöglichkeiten gegeben sind.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf den einfachen Fall, dass die Polarisierung senkrecht unter einem Winkel von 90° zur Oberfläche bzw. 0° zur Oberflächennormale ausgerichtet ist (vgl. Abb. 2.26b). Viele Materialien – so auch P[VDF-TrFE] – besitzen eine Polarisationskomponente in der Ebene. Die Inhomogenität des angelegten elektrischen Feldes sowie nichtdiagonale Elemente des piezoelektrischen Tensors führen dann zu Scherbewegungen oder Kompression und Expansion bei angelegtem Feld, wie es stark vereinfacht in Abb. 2.28 skizziert ist [39]. Durch Reibung bewegt sich die Messspitze bei lateralen Bewegungen mit der Probe mit, was zu einer Kraft F_x bzw. F_y auf den Cantilever in der Ebene führt. Schwingt die Probe senkrecht zur Ausrichtung der Cantilevers in y -Richtung, führt dies zur Torsionsschwingung des Cantilevers, was als *Lateral*-Signal gemessen und analog der vertikalen Bewegung (vertikales PFM) mit dem LIV als laterales PFM ausgewertet werden kann (vgl. Abb. 2.18c, Seite 24).¹¹ Dies muss jedoch sehr sorgsam durchgeführt werden, da mehrere piezoelektrische Komponenten sowie die Feldinhomogenität zum Signal beitragen [141]. Die in der Arbeit verwendeten P[VDF-TrFE]-Dünnschichten haben entsprechend Abb. 2.8 (Seite 13) um 30° zur Oberflächennormale geneigte Polarisationsrichtungen,¹² also je eine Polarisationskomponente in vertikale und in laterale Richtung. Dies führt bei angelegtem Wechselfeld zu einer kombinierten Scher- und Expansions-/Kompressionsdeformation, was in Abb. 2.29 anhand einer ausgewählten Polarisationsrichtung bei verschiedenen Spitzen-

¹¹Die Krafteinwirkung in x -Richtung kann aufgrund des *Buckling* insbesondere bei weichen und langen Cantilevern zu Artefakten des vertikalen PFM-Signals führen.

¹²Die beiden – um 90° zur Oberflächennormale geneigten und in der Ebene liegenden – Polarisationsrichtungen 1 und 4 nach Abb. 2.8c werden bei der Betrachtung ignoriert, da diese in den Proben nicht festgestellt wurden (siehe Abschn. 3.2).

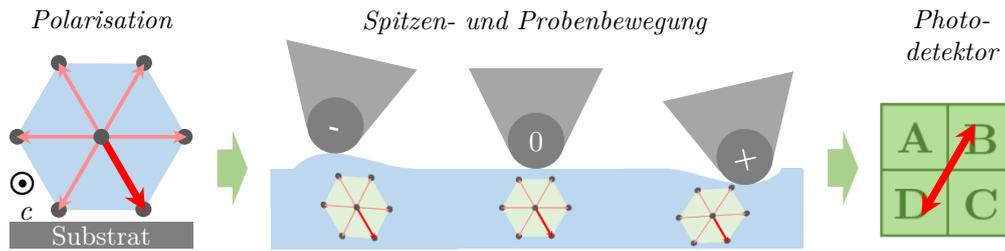


Abb. 2.29.: Schematische Darstellung der Proben- und Spitzenbewegung in einer $P[VDF-TrFE]$ -Schicht bei vorgegebener Polarisation und verschiedenen Spitzenspannungen sowie das resultierende Verhalten des Laserpunktes auf der Photodiode.

spannungen skizziert ist. Der vom Cantilever reflektierte Laserstrahl bewegt sich schräg auf dem Photodetektor, womit sowohl ein vertikales als auch ein laterales Signal nach Gl. (2.6) und Gl. (2.7) gemessen und ausgewertet werden kann. Erste laterale PFM-Messungen wurden 1999 durch L. M. Eng et al. durchgeführt [151]. Abhängig vom verwendeten Gerät und der Anzahl der eingebauten LIV können das vertikale und das laterale PFM-Signal zeitgleich verarbeitet oder müssen hintereinander vermessen werden.

Die Piezokraftmikroskopie wird zumeist als qualitative Methode verwendet, da eine Quantifizierung aufgrund des inhomogenen elektrischen Feldes und des teilweise unbekanntenen Orientierungsunterschieds zwischen Polarisation und Cantilever in der Regel nicht sinnvoll ist. Mit entsprechender Genauigkeit ist – insbesondere für das vertikale Signal – eine quantitative Aussage möglich. Dazu muss das gemessene Signal mit einer Referenzprobe verglichen werden. Als Standardmaß haben sich periodisch gepolte Lithiumniobat-Kristalle ($LiNbO_3$) mit bekanntem d_{33} von 7 pm/V durchgesetzt. Da die piezoelektrische Antwort – sowohl vertikal als auch lateral – nur von der angelegten Wechselspannung abhängt und unabhängig von der zumeist unterschiedlichen Probendicke ist [149], können die gemessenen PFM-Signale direkt miteinander verglichen werden. Für die vorliegende Arbeit standen eine kommerzielle, vertikal periodisch gepolte $LiNbO_3$ -Probe von NT-MDT sowie eine von E. Soergel (*Universität Bonn*) bereitgestellte, lateral orientierte, $LiNbO_3$ -Probe zur Verfügung. Anhand der beiden Proben wird im Folgenden die Kontrastentstehung bei der Piezokraftmikroskopie erklärt.

PFM-Bilder der X -, Y -, *Amplituden*- und *Phasen*-Kanäle beider Proben sind in Abb. 2.30 dargestellt. Im linken Bildbereich ist das vertikal polarisierte Testobjekt wiedergegeben. Im rechten Bildbereich sind laterale PFM-Messungen der lateral gepolten Probe abgebildet. Der gelbe Pfeil zeigt die gemessene Polarisationsrichtung in der Ebene (senkrecht zur Cantileverorientierung, P_y). Die PFM-Bilder wurden korrigiert (Abzug von X_0, Y_0 , sowie Korrektur von φ_0). Der X -Kanal ist symmetrisch und der Y -Kanal enthält lediglich ein schwaches Rauschen. Durch die verwendete Farbskala erscheinen die Bereiche mit schwachem Signal (geringer Amplitude) daher „rosa“. Die gemessenen Amplituden der beiden Domänen sind gleich groß und der Phasenunterschied zwischen ihnen beträgt 180° (heller und dunkler Kontrast). Dies entspricht der optimalen LIV-Ausgabe entsprechend der Skizze in Abb. 2.27a.

Die piezoelektrischen Antworten der in Abb. 2.30 gezeigten $LiNbO_3$ -Proben beruhen im vertikalen und lateralen PFM hauptsächlich auf d_{33} [145]. Vergleicht man die PFM- X -Kanäle der bekannten mit einer zu untersuchenden Probe, dann kann nach Gl. (2.16) unter Berücksichtigung der Anregungsspannung U_{AC} ein effektiver piezoelektrischer Koeffizient d_{eff} dieser Probe berechnet werden. Bei der Bestimmung des vertikalen PFM-Signals ist dies

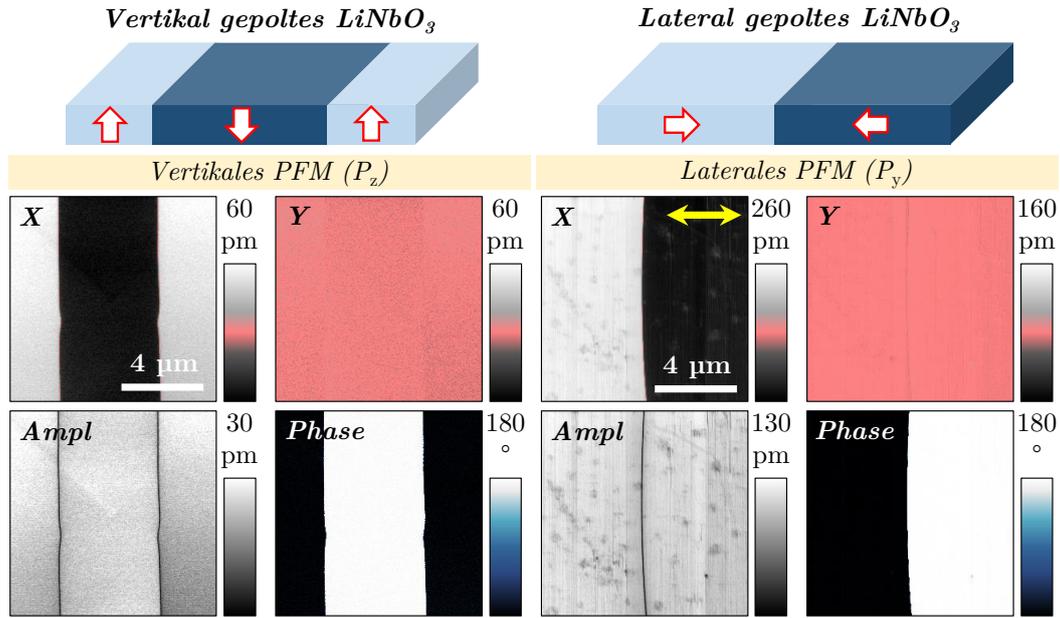


Abb. 2.30.: Vertikale und laterale PFM-Bilder (X , Y , $Ampl$, $Phase$) von gepolten $LiNbO_3$ -Testproben, der gelbe Pfeil markiert die gemessene laterale Polarisationsrichtung, $U_{AC} = 7,5$ V.

ein effektives d_{33} .¹³ Insbesondere bei lateralen Messungen tragen, u. a. bedingt durch die Orientierung vom Cantilever zur Proben-Kristallstruktur, zumeist mehrere Komponenten des piezoelektrischen Tensors zur Signalentstehung bei. Nach T. Jungk et al. ist der Koeffizient d_{15} für Scherbewegungen verantwortlich [145]. Laterale Probenbewegungen entstehen auch durch d_{31} [145]. Durch die in der Ebene nicht ausgerichtete Lamellenstruktur von P[VDF-TrFE] (siehe Abb. 2.8, Seite 13) und die im Vergleich zur Oberfläche um 30° gekippte Einheitszelle bzw. Polarisation tragen in unbekanntem Maß alle Koeffizienten des piezoelektrischen Tensors zur Entstehung des lateralen PFM-Signals bei, weshalb für laterales PFM lediglich ein nicht spezifizierter, effektiver Wert d_{eff} angegeben werden kann. Dieser ist wie die meisten Koeffizienten von PVDF bzw. P[VDF-TrFE] (vgl. Tab. 2.2 auf Seite 15) negativ.¹⁴

Mithilfe der bekannten Polarisationsrichtungen der Testobjekte kann eine Farbkonvention für Domänenkontraste in den X - und den $Phasen$ -Kanälen getroffen werden. Für P[VDF-TrFE] ergibt sich aufgrund der negativen piezoelektrischen Koeffizienten sowohl im vertikalen als auch im lateralen PFM ein umgekehrter Farbkontrast im Vergleich zu $LiNbO_3$. Zur Orientierung sind die in der vorliegenden Arbeit allgemeingültigen Farbkonventionen für P[VDF-TrFE] in Tab. C.2 (Seite 154) zusammengefasst.

¹³Es ist zu bemerken, dass – insbesondere, wenn die Polarisation nicht parallel zum elektrischen Feld orientiert ist – auch mehrere piezoelektrische Koeffizienten (Tensorelemente) nach Gl. (2.3) zum effektiven d_{33} beitragen, was ebenfalls im Begriff „effektiv“ zusammengefasst ist.

¹⁴Dass das laterale d_{eff} negativ ist, ist in der Literatur bisher nicht belegt, aber durch Vergleich von durchgeführten lateralen PFM-Messungen auf P[VDF-TrFE]-Proben bekannter Orientierung und dem lateralen $LiNbO_3$ -Testobjekt nachweisbar – siehe Abb. 5.4 auf Seite 72.

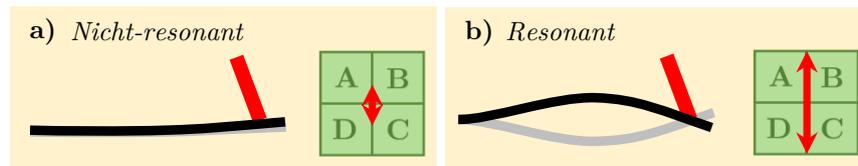


Abb. 2.31.: Vereinfachte Darstellung der Cantileverschwingung, a) nicht-resonant, b) resonant, eingezeichnet sind die dazugehörigen Schwingungen des Laserspots auf der Photodiode.

PFM-Modi

Bei der Piezokraftmikroskopie existieren verschiedene Spezialmodi, von denen einige im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Diese werden nachfolgend kurz eingeführt. Einen umfassenden Überblick verschiedener PFM-Modi bieten u. a. A. Gruverman et al. in Referenz [142].

Der einfachste und in der Arbeit häufig angewendete PFM-Modus ist das PFM bei einfacher Frequenz, die als Wechselspannung U_{Spitze} nach Gl. (2.13) angelegt wird (*single frequency PFM*). Er wird im Folgenden mit dem Begriff nicht-resonantes PFM (*off-resonant PFM*) bezeichnet, da die Frequenz der Anregungsspannung weit entfernt von der Kontaktresonanz gewählt wird (in der vorliegenden Arbeit 17,365 kHz). Dadurch ist das Messsignal weitgehend frequenzunabhängig und lediglich von der Anregungsspannung U_{AC} und der effektiven piezoelektrischen Konstante d_{eff} abhängig [39, 149]. Quantitative Amplitudensignal-Vergleiche und eine exakte Richtungsbestimmung der Polarisierung sind daher möglich. Die kleine Signalamplitude der piezoelektrischen Antworten erfordert jedoch die Korrektur des systeminternen Hintergrunds, der die Messung zum Teil stark beeinflusst. Des Weiteren sind zur Rauschverringerung längere Integrationszeiten pro Messpunkt nötig.¹⁵ Insbesondere bei weichen Cantilevern besteht durch laterale Probenbewegungen entlang der Ausrichtung des Cantilevers (x -Richtung) eine stärkere Abhängigkeit vom *Buckling* (siehe Abb. 2.18b, Seite 24), die das vertikale Signal teilweise überlagert und verfälscht. Bei ungenauem Messspitzen-einbau in das AFM und – durch hohe Scan-Geschwindigkeiten – schneller Spitzenbewegungen senkrecht zur Cantileverachse schwingt der Laserstrahl schräg auf der Photodiode (analog Abb. 2.29 rechts). Die Folge ist eine gegenseitige Überlagerung von vertikalem und lateralem PFM-Signal, die *Crosstalk* genannt wird und insbesondere bei nicht-resonantem PFM großen Einfluss auf die Messung hat [152, 153].

Eine Weiterentwicklung des *single frequency PFM* stellt das resonante PFM bei Kontaktresonanz dar. Bei Probenkontakt kann die Schwingung des Cantilevers nicht als freier harmonischer Oszillator verstanden werden. Er ist als Federbalken mit gespanntem bzw. befestigten Ende zu behandeln. Dies wird theoretisch ausführlich von U. Rabe et al. in Referenz [154] erläutert. Bei Probenkontakt wird die Resonanzfrequenz des Cantilevers um das Vier- bis Sechsfache zu größeren Werten verschoben. Bei Kontaktresonanz kann eine deutlich, etwa um den Qualitätsfaktor des Cantilevers (mehrere zehnfach), verstärkte Schwingungsamplitude gemessen werden. Die eigentliche Schwingung der Probe ist dabei nicht größer, aber die Eigenschwingungen des Cantilevers erreichen ein Maximum, was zur gemessenen Signalverstärkung führt [155, 156]. Die entsprechende Schwingung des Federbalkens ist in Abb. 2.31b im Vergleich zur nicht-resonanten Schwingung in Abb. 2.31a skizziert.

Abbildung 2.32 zeigt eine simulierte Kontaktresonanz-Kurve, anhand derer die verwendeten

¹⁵In der Arbeit betrug die Messzeit üblicherweise ≈ 5 ms/pt.

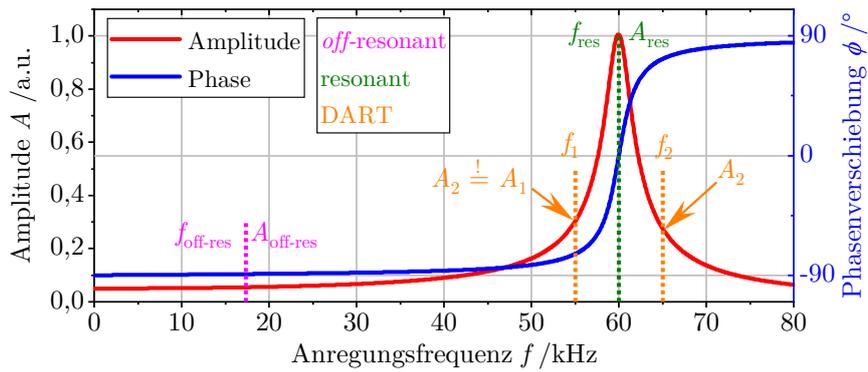


Abb. 2.32.: Simulierte Kontaktresonanzkurve eines AFM-Cantilevers ($f_{\text{res}} = 60 \text{ kHz}$) mit eingezeichneten Frequenzen der verwendeten PFM-Abbildungsmodi.

Frequenzen und dazugehörigen PFM-Amplituden im nicht-resonanten und resonanten Fall nachvollzogen werden können. Bei den in der Arbeit vorrangig verwendeten Messspitzen¹⁶ (freie Resonanz $f_{\text{res}} \approx 13 \text{ kHz}$) liegt die vertikale Kontaktresonanz bei rund 60 kHz , eine höhere Ordnung bei rund 180 kHz . Die Frequenz der lateralen Kontaktresonanz (Torsionsschwingung der Spitze) ist nochmals zwei- bis vierfach größer als die vertikale Kontaktresonanzfrequenz – bei den hauptsächlich verwendeten Spitzen rund 220 kHz .¹⁶ Eine Zusammenstellung der Resonanzfrequenzen der im Rahmen der Arbeit verwendeten Spitzen ist in Tab. B.3 (Seite 151) gegeben. Aufgrund der im Vergleich zum nicht-resonanten PFM deutlich größeren Messsignale können die Integrationszeiten pro Messpunkt verringert werden. Es sind auch PFM-Messungen an Ferroelektrika mit sehr geringer piezoelektrischer Antwort möglich. Aufgrund der größeren Signale kann zumeist auf eine Hintergrundkorrektur verzichtet werden. Zudem ist beim resonanten PFM der Einfluss des *Buckling* auf das vertikale Signal weitgehend eliminiert. Durch die im Vertikalen und Lateralen unterschiedlichen Resonanzfrequenzen kann bei Überlagerung der jeweils andere Anteil bei der Messung vernachlässigt werden, weshalb eine *Crosstalk*-Korrektur ebenfalls nicht notwendig ist.

Resonanzamplitude, Resonanzfrequenz und Phasenverschiebung hängen in besonderem Maße von Form und Länge des Cantilevers, der Messspitzenqualität – dem Grad der Verschmutzung – sowie der Position des Laserspots auf dem Cantilever ab. Die Lage der Resonanzfrequenz ist zudem von der Stärke des Spitzen- und Probenkontaktes sowie von Topographieänderungen abhängig [157]. Probenerhöhungen wirken wie weiche Bereiche und führen zu einer Verschiebung der Resonanz zu kleineren Frequenzen. Höhenverringerungen führen im Gegensatz zu einer Erhöhung der Resonanz. Das PFM-Signal ist somit insbesondere bei rauen Proben von der Topographie überlagert. Quantitative Aussagen zur piezoelektrischen Antwort sind daher nicht exakt möglich. Die Bestimmung der absoluten Polarisationsrichtung ist, u. a. bedingt durch Phasensprünge, ebenso nicht möglich. Bei manchen Cantilevern überlagern sich höhere Ordnungen der vertikalen Kontaktresonanz mit der lateralen Resonanzfrequenz, was zum Übersprechen der vertikalen auf die laterale Resonanz führt und die Bildinterpretation erschwert (siehe auch Anhang B.2 ab Seite 149).

Der *Dual-AC-Resonance-Tracking-Modus* (DART) stellt eine Verbesserung des resonanten Modus dar [158–160]. Beim DART-Modus wird die Probe mit zwei Frequenzen f_1 und f_2 festen Abstands (zumeist 5 kHz oder 10 kHz) links und rechts der Resonanz zum Schwingen

¹⁶HQ:CSC17/Pt, siehe Anhang B.

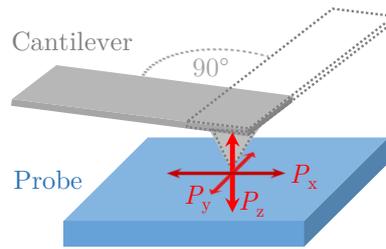


Abb. 2.33.: Polarisationsrichtungen beim Vektor-PFM (P_x, P_y, P_z), zur Bestimmung von P_x muss der Cantilever um 90° zur Messung der Torsion entlang der x -Richtung gedreht werden.

angeregt (siehe Abb. 2.32). Die so nach Gl. (2.13) an die Spitze angelegte Spannung

$$U_{\text{Spitze}} = U_{\text{AC}} \cdot [\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)] \quad (2.20)$$

(mit $\omega = 2\pi \cdot f$) entspricht einer Schwebung. Ein zusätzlicher Regelkreis vergleicht die zu f_1 und f_2 gehörenden – vom LIV ermittelten – Amplituden A_1 und A_2 und regelt beide Frequenzen so nach, dass beide Amplituden gleich groß sind. Dadurch wird die Resonanzfrequenz verfolgt und die Topographie- und Störungsabhängigkeit des Signals stark verringert. Zu bemerken ist, dass die beim resonanten PFM auftretenden messtechnischen Herausforderungen – z. B. die Abhängigkeit von der Messspitzenqualität oder die Nichtbestimmbarkeit der absoluten Polarisationsrichtung – auch für den DART-Modus gelten. Der DART-Modus wurde in der vorliegenden Arbeit häufig – ausschließlich am **MFP3D** – verwendet, da das Gerät für diesen Modus optimiert ist.¹⁷

Mit der Piezokraftmikroskopie ist eine komplette Kartierung der in einem Probenbereich vorkommenden Polarisationsrichtungen möglich. Die vertikale Polarisationskomponente P_z ist mittels vertikalem PFM bestimmbar. Mit lateralem PFM ist in der Ebene nur die Polarisationskomponente P_y senkrecht zur Cantileverorientierung möglich. Zur Bestimmung der in der Ebene senkrecht dazu liegenden Richtung P_x muss die Spitze, wie in Abb. 2.33 skizziert, um 90° gedreht werden. Aus den Daten (P_x, P_y und P_z) kann die Polarisationsrichtung der Domänen bei bekannter Kristallstruktur exakt bestimmt werden. Diese Methode wird *Vektor-PFM* genannt [161].

Makroskopisch häufig verwendet, können Hystereseschleifen mit der Piezokraftmikroskopie auch lokal gemessen werden. Lokale Hysteresemessungen wurden erstmals 1999 durch L. M. Eng veröffentlicht [162]. Zur Aufnahme wird eine Gleichspannung U_{DC} zusätzlich zur Wechselspannung zwischen Spitze und Probe angelegt, die schrittweise zwischen einer Minimal- zu einer Maximalspannung alterniert. Für im DART-Modus gemessene Hystereseschleifen ergibt sich nach Gl. (2.20) somit:

$$U_{\text{Spitze}} = U_{\text{DC}} + U_{\text{AC}} \cdot [\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)]. \quad (2.21)$$

Erreicht das so entstehende elektrische Feld zwischen Messspitze und Grundelektrode die Koerzitivfeldstärke E_c , so wird die Polarisation lokal umgekehrt, was zu einem Phasensprung von 180° führt. Durch die kurzzeitige Unordnung der Polarisation bei E_c löscht sich die piezoelektrische Antwort in diesem Punkt aus und die PFM-Amplitude ist Null. Eine Amplituden-

¹⁷Aus den Signalen der Frequenzen f_1 und f_2 kann mithilfe einer harmonischen Oszillatornäherung – in der Steuersoftware – ein effektives d_{33} bestimmt werden [160]. Diese Berechnung ist in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt worden, da bei resonanten Ergebnissen nur die qualitative Aussage von Interesse war.

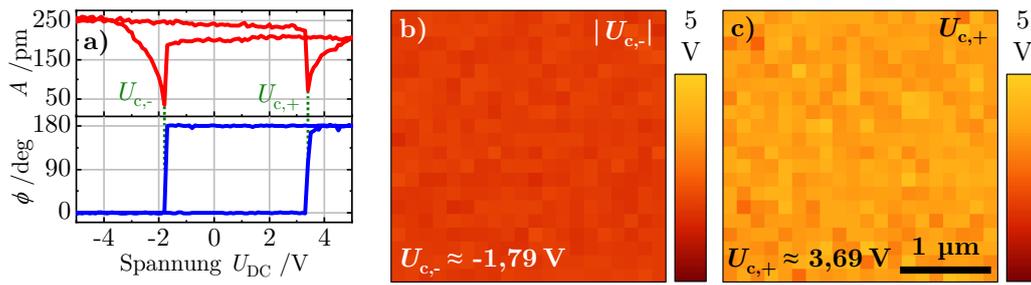


Abb. 2.34.: Switching spectroscopy PFM an einer $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ -Dünnschicht, a) Beispiel-Hystereseschleife, b) und c) Darstellung der Karten für negative und positive Koerzitivspannungen.

und Phasen-Hystereseschleife einer Bleizirkonattitanat ($\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$)-Dünnschicht ist in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung U_{DC} in Abb. 2.34a dargestellt. Die positiven und negativen Koerzitivspannungen $U_{\text{c,+}}$ und $U_{\text{c,-}}$ werden anhand der Amplitudenminima ermittelt. Daraus können die Koerzitivspannung (*coercive bias*, U_{c}) und die intrinsische Spannung (*built-in-bias*, U_{bi}) nach

$$U_{\text{c}} = \frac{U_{\text{c,+}} + U_{\text{c,-}}}{2} \quad (2.22)$$

$$U_{\text{bi}} = \frac{U_{\text{c,+}} - U_{\text{c,-}}}{2} \quad (2.23)$$

berechnet werden. Das Koerzitivfeld (*coercive field*, E_{c}) und das intrinsische Spannungsfeld (*built-in-field*, E_{bi}) lassen sich daraus durch Division mit der Schichtdicke (d_{Probe}) nach

$$E_{\text{c}} = \frac{U_{\text{c}}}{d_{\text{Probe}}} \quad (2.24)$$

$$E_{\text{bi}} = \frac{U_{\text{bi}}}{d_{\text{Probe}}} \quad (2.25)$$

approximieren [88]. Die Hystereseschleifen in der vorliegenden Arbeit wurden im DART-Modus am **MFP3D** mithilfe von gepulsten Spannungsfeldern gemessen [144]. Das Messprinzip ist vereinfacht in Abb. 2.35 anhand der angelegten Spitzenspannung über die Messzeit skizziert. Der Gleichspannungsanteil wird zyklisch auf Null gesetzt, um den statischen Gleich-

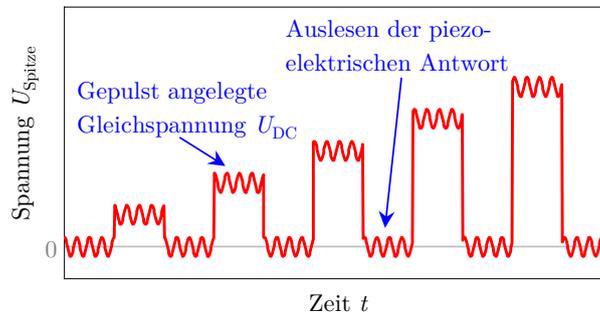


Abb. 2.35.: Zwischen Messspitze und Probe angelegte Spannung U_{Spitze} zur Hystereseschleifenmessung mit gepulsten Spannungsfeldern in Abhängigkeit von der Messzeit.

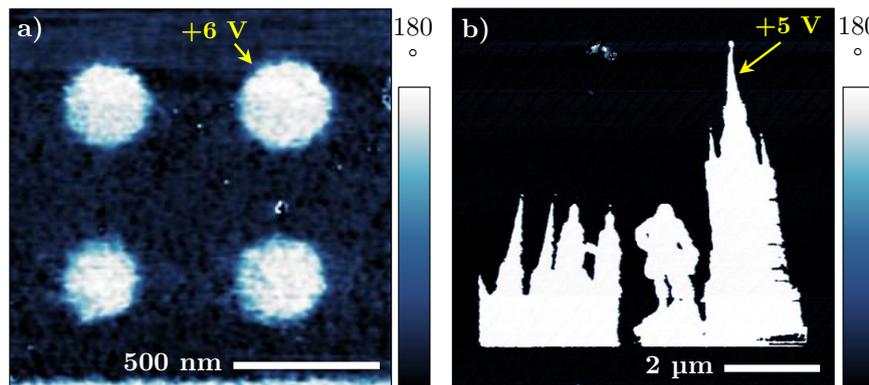


Abb. 2.36.: PFM-Phasenbilder für lithographische Kraftmikroskopie: a) auf einer BaTiO_3 -Dünnschicht geschriebene Punktdomänen ($U_{\text{AC}} = 0,25 \text{ V}$), b) auf einer $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ -Dünnschicht geschriebene Domäne der 5 Türme der Stadt Halle und des Händel-Denkmal ($U_{\text{AC}} = 0,5 \text{ V}$).

spannungsanteil der Piezoantwort beim Auslesen der piezoelektrischen Antwort zu eliminieren und remanentes Schalten sichtbar zu machen. Durch Messen vieler Hystereseschleifen in einem definierten Probenbereich können die ermittelten Größen, z. B. die Koerzitivfelder, zum Ermitteln der Probeninhomogenität kartiert und dargestellt werden. Dieses Verfahren wird als *switching spectroscopy PFM* (SSPFM) bezeichnet [163, 164]. Die Beispielmessung einer $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ -Dünnschicht ist in Abb. 2.34b und 2.34c gezeigt.

Beim *lithographischen PFM* wird die lokale Polarisation durch Anlegen einer Gleichspannung U_{DC} oberhalb der Koerzitivspannung umgepolt. Dadurch werden neue Domänen geschrieben. Abbildung 2.36 zeigt anhand von PFM-Phasenbildern Beispiele geschriebener Domänen. Durch das Schreiben von Punktdomänen können Domänenwandbewegungen in Abhängigkeit vom elektrischen Feld untersucht werden [84]. Im Rahmen der eigenen Forschung wurde dies an oxidischen Schichten durchgeführt [88, 165]. Punktförmige Domänen einer BaTiO_3 -Dünnschicht sind in Abb. 2.36a dargestellt. Ebenso ist auch das ferroelektrische Schreiben komplexer Domänenmuster durch partielles Anlegen der Spannung U_{DC} beim Scannen möglich, wie die geschriebene Domäne der Stadtsilhouette von Halle (Saale) in Abb. 2.36b auf einer $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ -Schicht zeigt. Für die vorliegende Arbeit wird dieser Modus zum elektrischen Polen verschiedener Muster in $\text{P}[\text{VDF}-\text{TrFE}]$ -Schichten verwendet. Die angegebene Spannung U_{DC} bezieht sich im Folgenden immer auf die Messspitze, wobei die Probe auf Nullpotential liegt.¹⁸

Neuere Entwicklungen der PFM-Technologie beruhen zum Beispiel auf der Kombination des Messaufbaus mit einem Interferometer, dem *interferometric displacement sensor* (IDS). Diese Messtechnik wurde vor Kurzem von der Firma ASYLUM RESEARCH entwickelt [166] und im Rahmen eines Workshops an den in der Arbeit vorgestellten Proben angewendet. Durch ein auf den Cantilever fokussiertes Interferometer wird die elektromechanische Antwort der Probe nicht, wie bisher beschrieben, mittels Reflexion des Laserstrahls auf dem Photodetektor mit anschließender Kalibrierung gemessen.¹⁹ Die Bewegung der Probe wird hingegen direkt vom Interferometer detektiert. Dadurch werden Eigenmoden des Cantilevers, *Buckling*-Effekte und der systeminterne LIV-Hintergrund aus der Messung eliminiert. Die direkte Bestimmung

¹⁸Im **D3000** und **NTEGRA Aura** wurde die Spannung – zumeist – an die Probe angelegt. Für die Spannungsangabe wurde das Vorzeichen von U_{DC} umgekehrt.

¹⁹Das Interferometer wird auf dem Cantilever direkt über die Messspitze fokussiert.

des effektiven piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} ist somit ohne Cantilevereinflüsse möglich [167]. Das effektive d_{33} der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurde daher mittels *IDS-Modus* ermittelt.

Grenzen der Piezokraftmikroskopie

Die Piezokraftmikroskopie hat sich zu einer Standardmethode mit vielen Möglichkeiten zur Untersuchung ferroelektrischer Eigenschaften und Domänenstrukturen entwickelt. Eine sorgfältige Analyse der ferroelektrischen Probenantwort und der daraus folgenden Cantileverbewegung ist notwendig, um die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen PFM-Daten korrekt zu interpretieren. Einige zu beachtende Fakten wurden im vorangegangenen Kapitel bereits diskutiert. Weitere Grenzen der Piezokraftmikroskopie sind u. a. von A. Gruverman et al. und R. K. Vasudevan et al. in den Referenzen [142, 168] aufgeführt worden. Der folgende Abschnitt enthält eine Übersicht der wichtigsten Punkte, die in der Arbeit berücksichtigt und gezielt getestet wurden, um die Richtigkeit der gewonnenen Informationen sicherzustellen.

Die Piezokraftmikroskopie ist kein vollständiges Beweistool für die Ferroelektrizität, da lediglich eine elektrisch modulierte mechanische Dehnung gemessen wird. Diese kann zusätzlich zum ferroelektrischen Kontrast, z. B. durch Ladungsinjektion (*charge-injection*), bei Anlegen einer hohen Spannung simuliert werden [169], indem sich die Messspitze und die geladene Probe abhängig von der Spannungsrichtung anziehen oder abstoßen. Intrinsische Elektrostriktion kann auch durch feldinduzierte Sauerstoffleerstellenwanderung oder durch Oberflächenladungen erzeugt werden [170]. Das elektrische Feld zwischen Messspitze und Probe hängt in besonderem Maß von der Umgebungsluftfeuchtigkeit und der damit verbundenen Wasserlage auf der Probe ab [171]. So bestehen zwischen der PFM-Abbildung derselben Domänenstruktur im Vakuum und an Luft große Unterschiede [142]. Elektrochemische Dehnung kann insbesondere bei hohen elektrischen Feldern zur Signalentstehung beitragen. Der im Allgemeinen komplett mit leitfähigem Material bedampfte PFM-Cantilever bildet mit der leitfähigen Probenelektrode einen Kondensator. Dies bedingt starke nichtlokale elektrostatische Effekte zwischen Federbalken und Probe, die – neben der Gefahr der vollständigen Verfälschung des Messsignals – häufig eine Reduzierung der gemessenen Phasenverschiebung zwischen zwei umgekehrt polarisierten Domänen ($< 180^\circ$) zur Folge haben. Zum Nachweis der Ferroelektrizität müssen zusätzliche Untersuchungen – z. B. die im Abschnitt 2.2.6 vorgestellte Elektrostatische Kraftmikroskopie – zur Existenz von Signal- verfälschenden Oberflächenladungen vorgenommen werden.

Eine weitere Begrenzung der Piezokraftmikroskopie stellt die geringe Zeitauflösung dar. Sich schnell verändernde Domänenstrukturen können durch Ausleseraten von meist unter einem Herz bzw. einigen „ms/pt“ nicht beobachtet werden, [142] weshalb immer ein Kompromiss zwischen Auflösung und Messzeit gefunden werden muss. Die laterale Auflösung der Piezokraftmikroskopie ist zudem etwa auf den Messspitzenradius (r_{Spitze}) begrenzt, der zumeist ≈ 20 nm und mehr beträgt [172]. Unter der AFM-Spitze addieren sich die elektromechanischen Antworten aller Dipole im elektrischen Feld, sodass das Messsignal über einen Volumenbereich gemittelt wird und sehr kleine Domänen nicht erkannt werden können. Bei vielen kleinen Domänen im elektrischen Feld, die kleiner als r_{Spitze} sind, kann es daher zur Auslöschung des Signals kommen.

Eine verschmutzte Messspitze verringert die gemessene PFM-Amplitude sowie die laterale Auflösung, wodurch feine Domänenstrukturen nicht mehr erkannt werden können und Amplitudenunterschiede bei der Bildaufnahme zum Teil lediglich durch Artefakte entstehen.

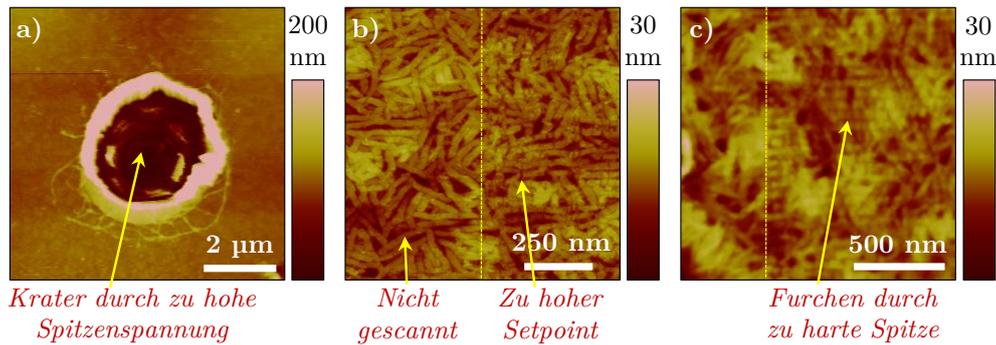


Abb. 2.37.: AFM-Höhenbilder beschädigter Probenbereiche, a) Kontakt-Modus-Scan eines Bereiches, der zuvor mit zu hoher Spannung gepolt wurde, b) PF-QNM-Aufnahme eines Probenbereiches, der links noch nicht und rechts mit zu hoher Kraft im PFM-Modus gescannt wurde (mechanisch beschädigte Lamellen), c) Tapping-Modus-Bild eines zuvor rechts mit zu harter Spitze gescannten Bildes (Furchen durch Tapping-Modus entstanden).

Die Wahl der *Fast-Scan*-Richtung zur Cantileverorientierung bei der Bildaufnahme hat einen starken Einfluss auf den *Crosstalk* zwischen vertikalem und lateralem PFM-Signal [153]. Ein stabiler Messspitzen-Proben-Kontakt durch einen genügend hohen Kraft-*Setpoint* (F_{SP}) ist wichtig. Ist der Kontakt nicht gegeben, sind Stärke und Phasenverschiebung des PFM-Signals sehr instabil. Zu hohe Wechselwirkungskräfte können die Probenoberfläche jedoch – insbesondere bei weichen Materialien wie P[VDF-TrFE] – zerstören.

Die angelegte Wechselspannungsamplitude U_{AC} muss deutlich kleiner als die Koerzitivspannung der Probe U_c sein, um die Polarisation beim PFM-Scan nicht umzuschalten. Das Anlegen zu hoher Gleichspannungen U_{DC} kann zu hohen Schaltströmen in der Probe, dem Zusammenbrechen der Ferroelektrizität und der Zerstörung des Materials führen. Einige Beispielbilder von – durch falsche Parameterwahl – zerstörten Probenbereichen sind in Abb. 2.37 wiedergegeben. Eine Auswahl der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundenen und empfohlenen optimalen Parameter zur Untersuchung der P[VDF-TrFE]-Proben ist in Anhang D ab Seite 155 gegeben.

2.2.6. Weitere elektrische Modi

Elektrostatische Kraftmikroskopie (EFM)

Einen weiteren elektrischen Modus bildet die für Oberflächenladungen empfindliche Elektrostatische Kraftmikroskopie (*electrostatic force microscopy*, EFM). Sie misst elektrostatische Wechselwirkungen zwischen einer geladenen Spitze und einer, z. B. durch Ladungsinjektion (*charge injection*) [173], aufgeladenen Oberfläche.

Der EFM-Modus basiert auf dem *Tapping*-Modus, wobei zwischen Messspitze und Probe ein zusätzliches elektrisches Feld angelegt wird. Standardmäßig wird jede Scanlinie zweimal analysiert. Zuerst wird das Oberflächenprofil der Scan-Linie im *Tapping*-Modus ermittelt. Anschließend fährt die Messspitze dieselbe Scan-Linie abgehoben – in einem konstanten Probenabstand von einigen zehn Nanometern – nochmals ab. Dieses Verfahren wird als *Lift-Modus* bezeichnet. Beim zweiten Durchfahren jeder Scan-Linie wird eine Gleichspannung U_{DC} an die Spitze angelegt und die als Dämpfungsglied wirkenden langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen werden im Phasenkontrast des *Tapping*-Modus detektiert [148,

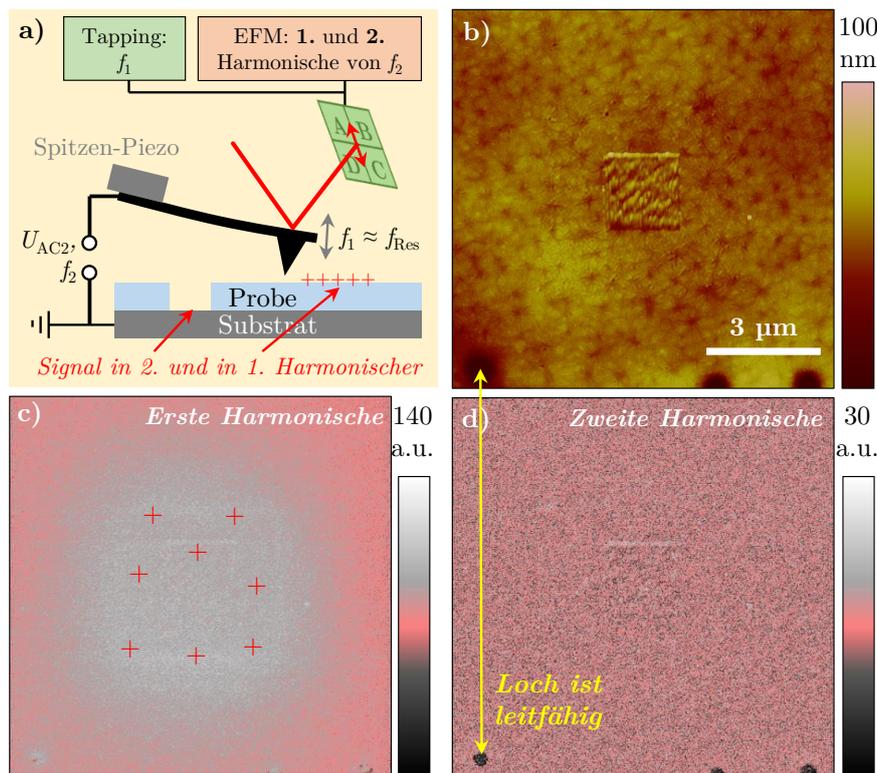


Abb. 2.38.: a) EFM-Messprinzip und EFM-Aufnahme einer P[VDF-TrFE]-Oberfläche auf Graphit, b) AFM-Höhenbild, c) X-Kanal der ersten Harmonischen, d) X-Kanal der zweiten Harmonischen, eingezeichnet sind geladene Bereiche.

174].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektrostatische Kraftmikroskopie nach einer von F. Johann et al. in Referenz [175] vorgestellten Methode durchgeführt. Jede Scanlinie wird im *Tapping*-Modus nur einmal durchfahren. Gleichzeitig wird zwischen Spitze und Probe eine Wechselspannung der Frequenz f_2 ungleich der Schwingungsfrequenz des Cantilevers (f_1) angelegt (siehe Abb. 2.38a). Die Frequenz f_2 ist zumeist kleiner als f_1 . Die Messspitze befindet sich in jedem Schwingungszyklus des Cantilevers nur sehr kurzzeitig mit der Probe in Kontakt und die meiste Zeit davon entfernt, weshalb für die Betrachtung der elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Frequenz f_2 von einem Nichtkontakt-Modus ausgegangen werden kann.²⁰ Die hierbei detektierbaren Wechselwirkungen setzen sich aus dem Potential der Austrittsenergieunterschiede, analysiert im Rahmen der *Kelvin probe force microscopy* (KPFM), einem Gleich- und einem Wechselspannungsanteil zusammen. Zwei *Lock-In*-Verstärker werten die Wechselspannungsanteile des Messsignals aus – die erste und zweite Harmonische von f_2 . Die erste Harmonische ist für gebundene – z. B. durch Anlegen einer hohen Spannung in die Probenoberfläche indizierte – Oberflächenladungen sensitiv. Die zweite Harmonische ist für frei bewegliche Oberflächenladungsträger empfindlich, die unter anderem in leitfähigen Bereichen akkumuliert werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die

²⁰Erfahrungen zeigen, dass die freie Amplitude A_0 des Cantilevers und der Amplituden-*Setpoint* nicht zu klein gewählt werden dürfen, um einen genügend hohen mittleren Spitzen-Probenabstand zu gewährleisten. Andernfalls bildet das EFM das PFM-Signal ab.

Darstellung beider Signale durch den LIV-*X*-Kanal.

In Abb. 2.38b bis Abb. 2.38d ist eine EFM-Beispielaufnahme einer P[VDF-TrFE]-Schicht dargestellt, die im mittleren Bildbereich mit einer positiven Spitzenspannung aufgeladen wurde. Der aufgeladene Bereich führt in der ersten Harmonischen in Abb. 2.38c zu einer durch die positiven Ladungen hervorgerufenen hellen Verfärbung. Der Umgebungsbereich erscheint rosa. Dort sind keine messbaren Oberflächenladungen detektierbar. Die zweite Harmonische desselben Probenbereiches in Abb. 2.38d ist nahezu einheitlich rosa. Es sind keine beweglichen Ladungsträger detektiert. Lediglich im unteren Bildbereich sind drei Punkte mit dunkler Färbung vorhanden. Die Punkte entsprechen der Lage von Löchern in der Probenoberfläche (vgl. Abb. 2.38b). Hier besteht Kontakt zur leitfähigen Grundlektrode, sodass viele mobile Ladungen akkumuliert werden können und einen Kontrast im Bild erzeugen. Eine praktische Beschreibung des EFM-Modus ist in der Dissertation von M. Lilienblum in Referenz [141] gegeben. Die in der vorliegende Arbeit allgemeingültige, den Ladungen zugeordnete Farbkonvention für die erste Harmonische zeigt Tab. C.3 (Seite 154). Die in der Arbeit dargestellten EFM-Messungen wurden mit dem **NTEGRA Aura** durchgeführt.

Leitfähige Kraftmikroskopie

Die Leitfähige Kraftmikroskopie (*conductive force microscopy*, C-AFM) – firmen- und auflösungsabhängig z. B. auch *tunneling atomic force microscopy* (TUNA) oder *spreading resistance force microscopy* (SSRM) genannt – dient der Messung lokaler Ströme durch die Probe und ist grundlegend als spezieller Kontakt-Modus zu verstehen. Zwischen Probe und leitfähiger Messspitze wird eine Spannung U_{DC} angelegt – zumeist an die Probe.²¹ Ein – zur Vermeidung von Störsignalen – möglichst kurz hinter dem Cantilever befindlicher Strom-Spannungs-Wandler detektiert den durch die Messspitze fließenden Strom und verstärkt das Signal. Abhängig von AFM und Verstärkung sind Stromauflösungen von einigen 10 fA bis zu einigen 10 pA erreichbar. Einen umfassenden Überblick zur Leitfähigen Kraftmikroskopie bieten C. Teichert et al. in Referenz [176].

Mittels C-AFM können z. B. durch Materialunterschiede lokal leitfähige Bereiche oder auch Strom-Spannungs-Abhängigkeiten dünner, leitfähiger und isolierender Schichten ermittelt werden. Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Erforschung leitfähiger Domänenwände ferroelektrischer Schichten für spezielle elektronische Anwendungen [177]. In den ersten Veröffentlichungen wurden Domänenwandleitfähigkeiten in BiFeO₃-Schichten von J. Seidel et al. untersucht [178]. Ein – im Rahmen der Doktorandenzeit entstandenes – Beispiel für die Leitfähige Kraftmikroskopie zeigt Abb. 2.39 anhand der zuvor modifizierten ferroelektrischen Domänenstruktur in einer BiFeO₃-Schicht. Das Höhenprofil sowie die anhand des PFM-Amplituden- und Phasenbildes vorhandene Domänenstruktur sind in Abb. 2.39a bis 2.39c dargestellt. Die C-AFM-Aufnahme in Abb. 2.39d zeigt den Stromfluss entlang einiger Domänenwände durch die hell dargestellten Bereiche. Die Leitfähige Kraftmikroskopie wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit als ergänzende Methode verwendet. Alle in der Arbeit gezeigten C-AFM-Bilder wurden am **D3000** aufgenommen.

²¹Die Spitze ist zumeist geerdet. Es ist zu beachten, dass die Spannung beim C-AFM immer von der Probe und somit entgegengesetzt zum PFM angegeben wird.

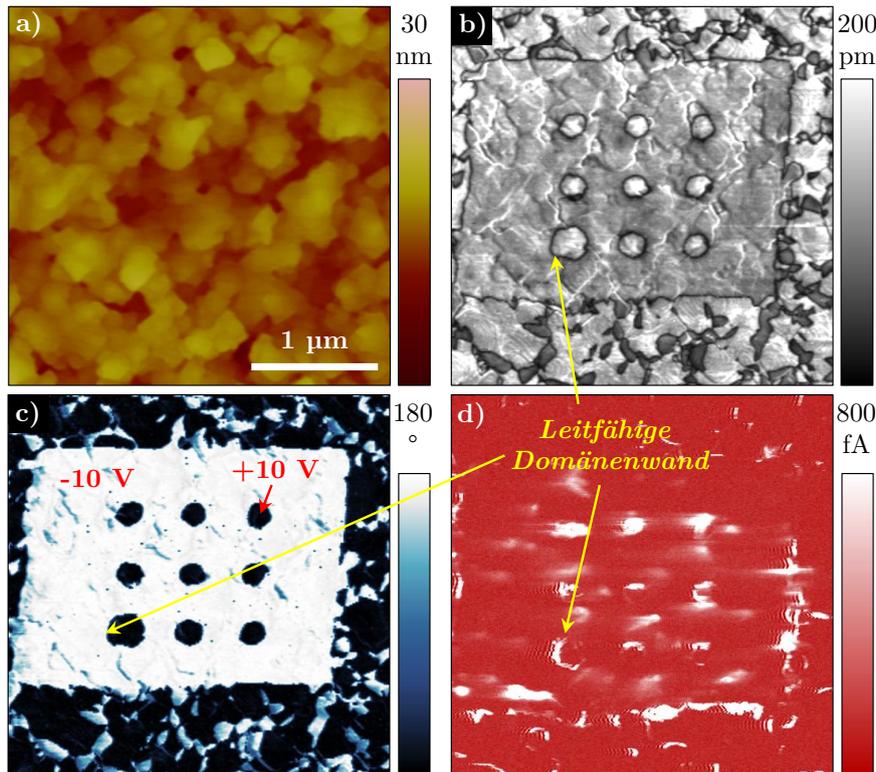


Abb. 2.39.: PFM- und C-AFM-Aufnahme leitfähiger Domänenwände auf BiFeO_3 , a) AFM-Höhenbild, b) und c) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild der Domänenstruktur (DART), d) dazugehörige C-AFM-Aufnahme ($U_{\text{DC}} = +2,2 \text{ V}$).

2.3. Weitere experimentelle Methoden

2.3.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*, REM) ist eine in der Materialwissenschaft häufig angewandte Methode zur hochauflösenden Oberflächencharakterisierung. Sie zeichnet sich durch eine, gegenüber der Lichtmikroskopie, wesentlich bessere Auflösung bei gleichzeitig größerer Tiefenschärfe aus. Die Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit als ergänzende Technik verwendet und soll im Nachfolgenden kurz beschrieben werden. Für eine umfassende Einführung wird auf die Bücher von G. H. Michler, P. F. Schmidt und E. Hornbogen et al. in den Referenzen [108, 179, 180] verwiesen, aus denen die folgenden Informationen zusammengefasst sind.

Die Rasterelektronenmikroskopie wird üblicherweise in einem Hochvakuumsystem durchgeführt. Eine Elektronenkanone erzeugt freie Elektronen, die zur Anode hin beschleunigt werden. Der so entstehende Strahl wird in einem System aus elektromagnetischen Kondensator- und Objektivlinsen gebündelt und auf die Probe fokussiert. Die Bildentstehung erfolgt analog der Rasterkraftmikroskopie durch Abrastern einer vordefinierten Fläche, indem der Elektronenstrahl durch zusätzliche Spulen in lateraler Richtung abgelenkt wird.

Beim Auftreffen der Elektronen auf die Probenoberfläche finden verschiedene Wechselwirkungsprozesse mit den Atomen statt. Es entstehen die für Topographieabbildungen wichtigen Sekundärelektronen und Röntgenstrahlung, mit deren Hilfe sich die in der Probe befindlichen

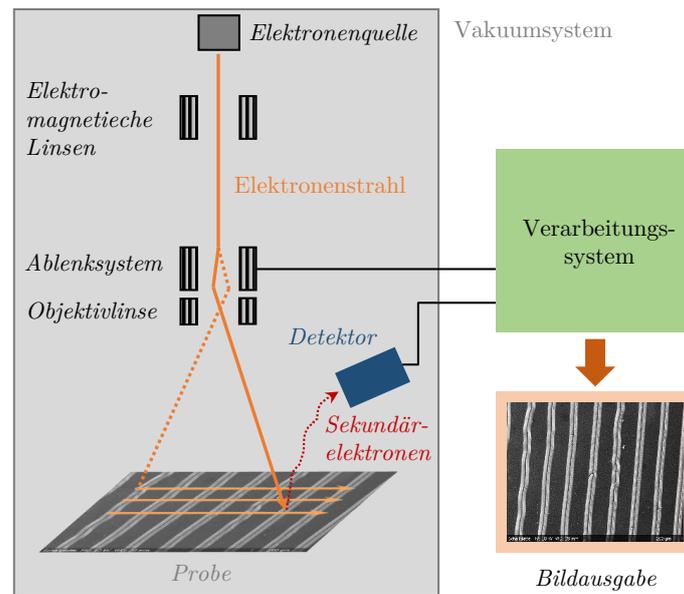


Abb. 2.40.: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops.

Elemente identifizieren lassen. Weiterhin bieten Rückstreuelektronen einen ordnungszahl-abhängigen Materialkontrast.

Die in dieser Arbeit analysierten Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Wechselwirkung des primären Elektronenstrahls mit den schwach gebundenen Leitungsbandelektronen der Atome. Sie besitzen eine typische Energie von unter 50 eV, wodurch lediglich oberflächennahe Sekundärelektronen aus maximal 50 nm Tiefe die Probe verlassen können [181]. Sie werden von einem üblicherweise seitlich über der Probe befindlichen Detektor aufgefangen. Die Helligkeit jedes Bildpunktes ist dabei abhängig von der Anzahl der detektierten Elektronen. Für den dreidimensional entstehenden Eindruck ist die lokale Neigung der Objektoberfläche zur Einfallsrichtung des Elektronenstrahls maßgebend. Je größer der Neigungswinkel ist (z. B. an steilen Kanten der Objektoberfläche), umso größer ist die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen. Dies ist dadurch begründet, dass bei stärkerer Neigung ein größerer Probenbereich beleuchtet wird, wodurch mehr Sekundärelektroden aus der Probenoberfläche austreten können.

Dieses Prinzip ist an einer verkippten Schallplatte (Abb. 2.41) erkennbar. Die in Abb. 2.41a erkennbaren hellen Streifen sind entsprechend der Skizze in Abb. 2.41b besonders stark geneigt. Die dunklen Bereiche besitzen hingegen keinen oder nur einen kleinen Neigungswinkel. Die Messempfindlichkeit topographischer Änderung kann durch zusätzliche Verkipfung der Probe zum Einfallsstrahl weiter erhöht werden. Durch den geringen, zur Signalentstehung beitragenden, Wechselwirkungsbereich resultiert aus der Sekundärelektronenabbildung die höchste Ortsauflösung aller betrachteten Signalerzeuger der Rasterelektronenmikroskopie. Sie wird weitgehend vom Durchmesser des einfallenden Elektronenstrahls bestimmt und beträgt nur wenige Nanometer.

Ein Nachteil der Rasterelektronenmikroskopie ist, dass das Material durch den Elektronenstrahl geschädigt werden kann. Dies äußert sich bei weichen Materien (z. B. Polymeren) sehr stark, indem sich das Material unter dem Elektronenstrahl – insbesondere bei schlecht gewählten Parametern (z. B. Hochspannung zur Strahlerzeugung oder Strahlstrom) – während

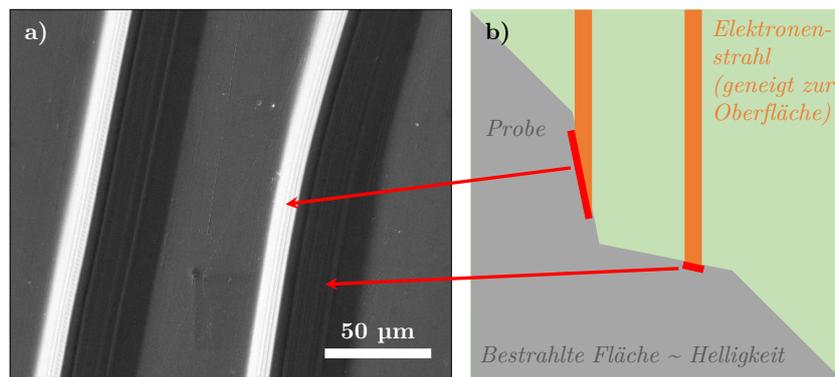


Abb. 2.41.: REM-Kontrastmechanismus: a) REM-Aufnahme einer geneigten Schallplatte, b) schematisierte Darstellung der bestrahlten Fläche für zwei verschiedene Bereiche.

der Betrachtung verformt. Es sind meist nur wenige Abbildungen an einer Stelle möglich. Des Weiteren benötigt die Methode eine leitfähige Probenoberfläche, um die auf die Probe treffenden Elektronen abtransportieren zu können und eine Probenaufladung zu verhindern.²² Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden etwa 8 nm Chrom auf die Probenoberfläche mittels Kathodenzerstäubung (*Sputtern*) aufgebracht. Eine weiterführende Verwendung der Probe zur PFM-Untersuchung war somit weitgehend ausgeschlossen.

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen der P[VDF-TrFE]-Proben wurden an einem **ESEM XL30-FEG** (Phillips) sowie einer **FIB Versa 3D** (FEI) am *Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften (IZM)* von F. Syrowatka aufgenommen. REM-Aufnahmen von Cantilevern wurden selbstständig am **JSM6300** (JEOL) der Fachgruppe *Allgemeine Werkstoffwissenschaften* durchgeführt. Ergänzend wurden einige Versuche zur kristallinen Strukturanalyse unterhalb der Probenoberfläche sowie zur Messspitzenmodifizierung mittels Ionenfeinstrahlanlage (*focussed ion beam*, FIB), ebenfalls an der **FIB Versa 3D**, durchgeführt. Weitere Informationen zur FIB-Technologie, mit der gezielte Materialabtragungen vorgenommen werden können, sind im Buch von G. H. Michler auf den Seiten 219 ff. gegeben [108].

2.3.2. Röntgendiffraktometrie

Als ergänzende Technik wurde die Röntgenstrahldiffraktometrie (*X-ray diffractometry*, XRD) verwendet, die eine zerstörungsfreie Analyse von Gitterparametern, Gitterorientierung und Kettenausrichtung durch Röntgenbeugung ermöglicht. Eine kurze Vorstellung der für die Arbeit notwendigen Grundlagen erfolgt im Nachfolgenden. Für einen umfassenden Überblick wird auf die Arbeiten von N. Stribeck, C. Suryanarayana et al., J. Balko und R.-J. Roe in den Referenzen [182–185] verwiesen.

Der funktionelle Hintergrund der Röntgenstrahldiffraktometrie ist die Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlen an einem periodischen Gitter. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein monochromatischer Röntgenstrahl, bestehend aus Kupfer- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge λ von 1,540 56 Å, aus einer Röntgenquelle im Winkel von ω_E auf die Probe

²²Auf eine leitfähige Probenoberfläche kann bei niedriger Beschleunigungsspannung oder im *Environmental scanning electron microscope* (ESEM) verzichtet werden. Die Auflösung ist jedoch stark reduziert.

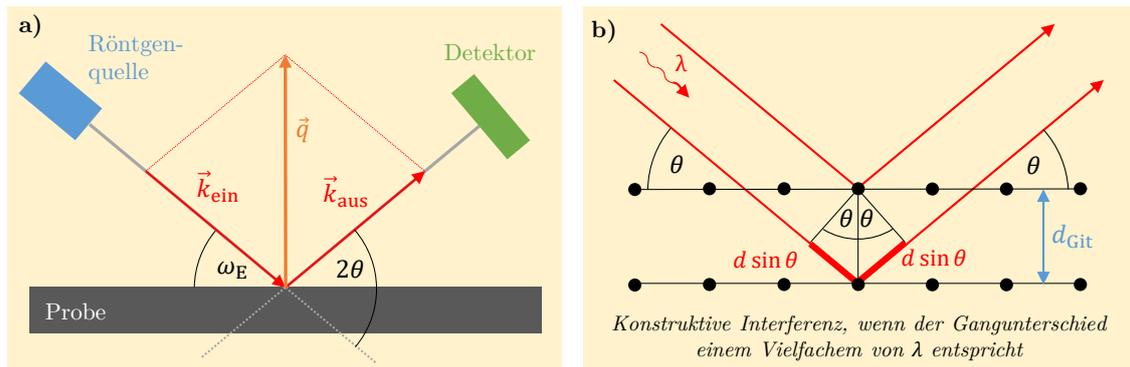


Abb. 2.42.: a) Prinzip und Aufbau für die Röntgenbeugung, b) Illustration der BRAGG-Bedingung bei Beugung am Gitter parallel zur Probenoberfläche.

gerichtet.²³ Der elastisch an den Gitteratomen gestreute einfallende Strahl \vec{k}_{ein} erzeugt unter Berücksichtigung der Wellennatur des Lichtes bei positiver Interferenz mehrerer Strahlen einen Beugungsreflex \vec{k}_{aus} , wenn die LAUE-Bedingung

$$\vec{k}_{\text{aus}} - \vec{k}_{\text{ein}} = \vec{q} \stackrel{!}{=} \vec{G} \quad (2.26)$$

$$\text{mit } |\vec{k}_{\text{ein}}| = |\vec{k}_{\text{aus}}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.27)$$

erfüllt ist, also der Streuvektor \vec{q} auf einen Gitterpunkt im reziproken Raum mit dem reziproken Gittervektor \vec{G} trifft. Mittels Röntgenstrahldiffraktometrie können nur jene Beugungsreflexe entstehen, bei denen die Bedingung $|\vec{G}| < 2 \cdot |\vec{k}_{\text{ein}}|$ erfüllt ist. Der gebeugte Strahl wird dann von einem Detektor – je nach Aufbau auf einen Punkt-, Linien- oder Flächendetektor – unter dem Winkel 2θ aufgefangen. Eine schematische Darstellung des im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Aufbaus und der Geometrie ist in Abbildung 2.42a gegeben.

Zur Bestimmung der Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche (*out-of-plane*-Gitterparameter) werden $\omega_E - 2\theta$ – Scans durchgeführt – im Folgenden vereinfacht $\omega - 2\theta$ – Scans genannt.²⁴ Aus der verwendeten $\omega - 2\theta$ – Geometrie folgt, dass sich der Detektor doppelt so schnell wie die Probe bewegt, der gemessene Ausfallswinkel 2θ folglich dem Doppelten des Einfallswinkels ω_E entspricht. Dies bedeutet, dass entlang der \vec{q}_z -Achse im reziproken Raum gemessen wird (siehe Abb. 2.42a). Konstruktive Interferenz tritt dann auf, wenn die BRAGG-Bedingung (siehe Abb. 2.42b)

$$2 d_{\text{Git}} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.28)$$

erfüllt ist, wobei n die Ordnung des Reflexes und d_{Git} den Netzebenenabstand angibt. Aus den gemessenen Röntgenreflexen können so die Gitterparameter bestimmt werden. Der Winkel θ und der Netzebenenabstand d_{Git} sind für die meisten Stoffe und Kristallkonfigurationen

²³Üblicherweise wird mit Kupfer- K_α -Strahlung, bestehend aus $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$, mit der gemittelten Wellenlänge $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ gearbeitet [185]. Der verwendete Versuchsaufbau verfügt jedoch über einen Monochromator, sodass im Folgenden ausschließlich die $K_{\alpha 1}$ -Strahlung berücksichtigt wird.

²⁴Der Buchstabe ω ist bisher für die Kreisfrequenz eingeführt worden und wird im Folgenden für das Messverfahren vereinfachend ebenso verwendet. Es wird darauf hingewiesen, dass damit im Röntgenkontext immer ω_E gemeint ist.

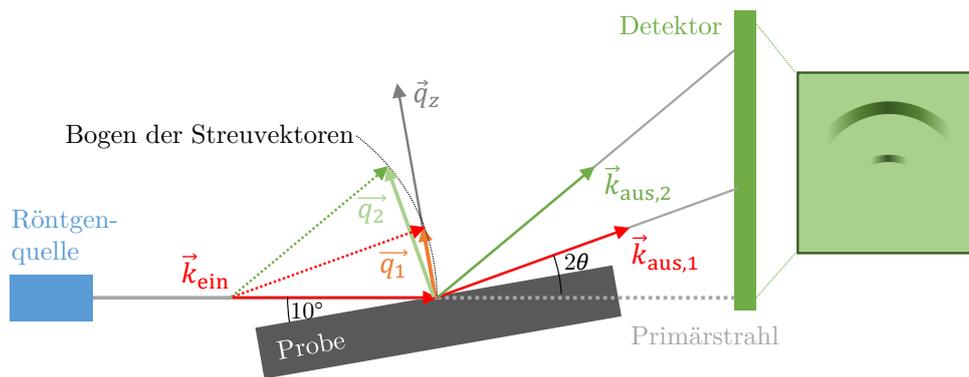


Abb. 2.43.: Messaufbau der Mikrofokus-Röntgenanlage mit eingezeichnetem Bereich der Streuvektoren im reziproken Raum und Detektorausgabe.

bekannt, sodass aus dem Vergleich der ermittelten Daten von Messung und Literaturangaben die bestehende Kristallkonfiguration festgestellt werden kann. Für PVDF bzw. P[VDF-TrFE] ist es auf diese Weise möglich, die im Material vorkommenden Kristallphasen (α , β , γ oder δ) festzustellen. Die $\omega_E - 2\theta$ -Scans in der vorliegenden Arbeit wurden an einem hochauflösenden Diffraktometer **D8 Discover** (BRUKER) gemessen.

Die auf das Substrat bezogene Orientierung der Polymerkristalle wurde mit der speziell dafür modifizierten Mikrofokus-Röntgenanlage der Fachgruppe *Experimentelle Polymerphysik* untersucht. Der Röntgenstrahl wird dabei unter festem Winkel analog der *grazing incidence*-Methode (streifender Einfall) auf den Kristall gerichtet [186]. Das entstehende Beugungsbild wird mit einem zweidimensionalen Detektor hinter der Probe detektiert (siehe Abb. 2.43). Im Gegensatz zu *grazing incidence* wird der Röntgenstrahl unter einem großen Einfallswinkel von ca. 10° auf die Probe gesendet, um den reziproken Raum im Weitwinkelbereich des intensivsten P[VDF-TrFE]-Reflexes von $2\theta \approx 20^\circ$ beobachten zu können. Zusätzlich, ist der Proben-Detektor-Abstand sehr gering. Der Versuchsaufbau befindet sich zur Reduzierung des Streuuntergrundes im Vakuum. Detaillierte Informationen zur Technik sind in den Dissertationen von G. K. Gupta und J. Balko in den Referenzen [184, 187] gegeben. Genaue Informationen zum Messaufbau sind in der Masterarbeit von M. M. Koch zu finden [53].

Der reziproke Raum wird im Detektorbild aufgrund des festen Einfallswinkels verzerrt abgebildet, wie die Pfeilabbildungen der Streuvektoren q_1 und q_2 in Abb. 2.43 verdeutlichen sollen. Auf Grund der gewählten Messparameter mit einem Einfallswinkel von 10° und der Analyse der Streureflexe bei $2\theta \approx 20^\circ$ wurde die Verzerrung des reziproken Raums in diesem Bereich jedoch minimiert, weshalb auf eine Entzerrung verzichtet werden konnte.

Die radiale Verteilung der um einen Beugungsreflex detektierten Strahlung gibt die Orientierungsverteilung der zugehörigen Kristallite an. Erscheint ein Ring im Detektorbild, ist von einer isotropen Orientierung gegenüber der Substratoberfläche auszugehen. Bei Vorhandensein eines Peaks mit einer engen radialen Verteilung ist dagegen von einer sehr genauen Ausrichtung der Kristallite (und somit der Polymerketten) auszugehen. Die Messungen wurden mit einem **RETRO-F**-Mikrofokusquellen-Aufbau (SAXSLAB) mit **ASTIX multilayer optics** (AXO) und einem **Pilatus3 R 300K** Röntgendetektor (DECTRIS) durchgeführt.

3. Probenmaterial, Präparation und Eigenschaften

Im Rahmen der Arbeit sind mehrere P[VDF-TrFE]-Dünnschicht-Proben verschiedener Herstellungsbedingungen und -jahre untersucht worden. Eine Übersicht mit Zusatzinformationen ist in Tab. E.1 (Seite 172) gegeben. Erste Untersuchungen zum verwendeten Probenmaterial sowie die Optimierung der Herstellung wurden in der Fachgruppe *Experimentelle Polymerphysik* im Rahmen der Dissertation von N. Shingne [26] sowie weiterführend von M. Koch im Rahmen der Bachelor- [27] und Masterarbeit [53] durchgeführt.

3.1. Herstellung und Eigenschaften des verwendeten P[VDF-TrFE]-Materials

Das zugrundeliegende P[VDF-TrFE]-Granulat vom Typ „FC 20“ wurde von der Firma Piezotech zur Verfügung gestellt. Zur Überprüfung der Herstellerangaben wurden die wichtigsten Eigenschaften gezielt von N. Shingne analysiert [26]. Mittels Gel-Permeations-Chromatographie wurde das Molekulargewicht des Materials mit $M_n = 100\,008\text{ g mol}^{-1}$ bzw. $M_w = 209\,740\text{ g mol}^{-1}$ und $M_w/M_n = 2,09$ ermittelt. Dies entspricht einer Polymer-Kettenlänge von rund 391 nm.

Mithilfe von ^1H -Kernspinresonanz-Untersuchungen wurde die molare Zusammensetzung des P[VDF-TrFE] bestimmt. Aufgrund unterschiedlicher vorhandener Angaben für die jeweiligen Anteile ist das vorhandene Spektrum erneut analysiert und ausgewertet worden.¹ Im Ergebnis besteht das vorhandene Material aus $\approx 22\text{ mol}\%$ Trifluoroethylen und $\approx 78\text{ mol}\%$ Polyvinylfluorid. Die zugehörige Berechnungsvorschrift wird z. B. von H. Gong et al. in Referenz [188] gegeben. Bezogen auf die Gewichtsanteile beinhaltet das Material $\approx 25\text{ wt}\%$ Trifluoroethylen und $\approx 75\text{ wt}\%$ Vinylidenfluorid.

Im Rahmen der Bachelorarbeit von M. Koch [27] wurden Differentialthermoanalyse-Untersuchungen (*differential scanning calorimetry*, DSC) durchgeführt, mit denen die Schmelz- und Kristallisations-Temperatur auf $151\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $135\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt worden ist. Die Phasenübergangs-Temperaturen von ferro- zu paraelektrisch und umgekehrt betragen $132\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $77\text{ }^\circ\text{C}$. Ein von M. Koch gemessener $\omega - 2\theta$ - Scan des unverarbeiteten Materials dient als Referenz für die vorhandene Kristallstruktur. Die Messung ist in Abb. 3.1 gezeigt. Im Spektrum sind verschiedene Reflexe erkennbar, die den eingezeichneten Kristallorientierungen zugeordnet werden können. Der Reflex für die $(200)/(\underline{1}10)$ -Orientierung der β -Phase beträgt $2\theta = 19,96^\circ$. Dies entspricht im Rahmen der Genauigkeit den Messungen von N. Shingne [26]. Von ihm wurden ergänzend temperaturabhängige Röntgenmessungen durchgeführt. Bei hohen Temperaturen liegt P[VDF-TrFE] auch in der paraelektrischen α -Phase vor. Bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der Winkel des $(200)/(\underline{1}10)$ -Reflex $2\theta = 17,7^\circ$, was im Folgenden als Referenzwert

¹Die Neuberechnung wurde von G. Hempel (Fachgruppe NMR) durchgeführt.

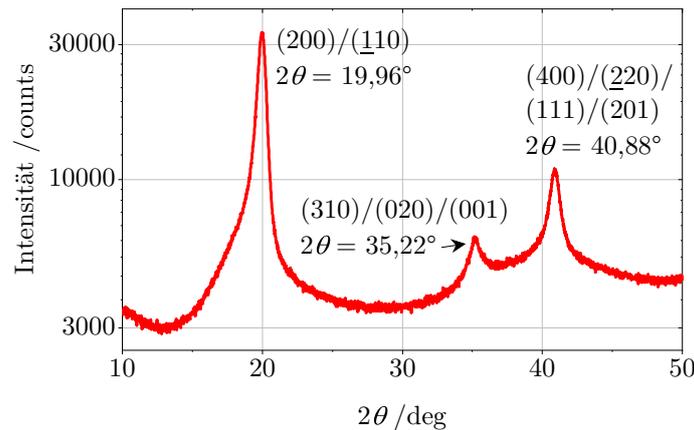


Abb. 3.1.: $\omega - 2\theta$ – Röntgenscan einer P[VDF-TrFE]-Pulverprobe des verwendeten Materials. Die Messdaten und die kristallographische Zuordnung entstammen der Bachelorarbeit von M. Koch [27].

für die α -Phase verwendet wird.² Dieser Wert deckt sich mit Werten vergleichbarer P[VDF-TrFE]-Materialien in der Literatur [14, 189].

Die in der Arbeit untersuchten Proben wurden von M. Koch im Rahmen der Bachelorarbeit [27] und anschließender Hilfskrafttätigkeit hergestellt. Als Substratmaterial fungierte Graphit (*highly ordered pyrolytic graphite*, HOPG), da auf HOPG dünne, glatte und geschlossene Schichten hoher Lamellendichte entstehen [27]. Die Substrate wurden mit einem in der Fachgruppe *Experimentelle Polymerphysik* entwickelten Verfahren auf, mit einer Klebstoffschicht versehenem, Silizium hergestellt [22]. Das P[VDF-TrFE]-Polymermaterial wurde in 2-Butanon gelöst (Konzentration: 1,5–2 wt%), auf das Substrat aufgebracht und anschließend mittels Rotationsbeschichtung (*spin coating*) für 60 s bei 750–3000 rpm verteilt. Die probenspezifischen Herstellungsparameter sind in Tab. E.1 (Seite 172) zusammengetragen. Die rotationsbeschichteten P[VDF-TrFE]-Schichten haben nur eine sehr geringe Kristallinität, daher wurden die Proben anschließend in einem Ofen unter Vorvakuumbedingungen ($p \approx 10^{-3}$ mbar) für 30 Minuten oberhalb der Schmelztemperatur bei 180 °C ausgeheizt. Anschließend sind sie aus dem Ofen genommen und zum Abkühlen auf eine große Metallplatte gelegt worden, auf der sie innerhalb weniger Sekunden auf Raumtemperatur abkühlten und kristallisierten. Das Kristallisieren aus der Schmelze ermöglicht wohldefinierte Kristallwachstumsbedingungen, da sich die Polymerketten entschlafen können. Das häufig bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes durchgeführte Ausheizen sorgt demgegenüber zumeist für nur kleine Kristallite.

Zur Orientierung wurden lichtmikroskopische Übersichtsbilder der Proben mit einem **Makroskop Z16 APO** (LEICA) der Fachgruppe *Medizinische Physik* aufgenommen. Die, hauptsächlich untersuchte, Probe *MK313c* ist in Abb. 3.2 dargestellt. In den Außenbereichen ist der Klebstoff zu sehen. Die P[VDF-TrFE]-Schicht auf HOPG erscheint bräunlich bis blau, wobei die Farbvariationen auf lokale Schichtdickenunterschiede durch Interferenzeffekte zurückzuführen ist. An den schwarzen Bildstellen herrscht hoch- bzw. schräggestehendes Graphit vor. Weitere Probenübersichten sind in Abb. F.1 (Seite 173) gezeigt.

²Erst ab einer Temperatur von 60 °C ist ein α -Peak sichtbar. Aus dem weiteren Temperaturverlauf der Peakpositionen ist zu erwarten, dass der (200)/(110)-Reflex bei Raumtemperatur um wenige Zehntel Grad größer ist.

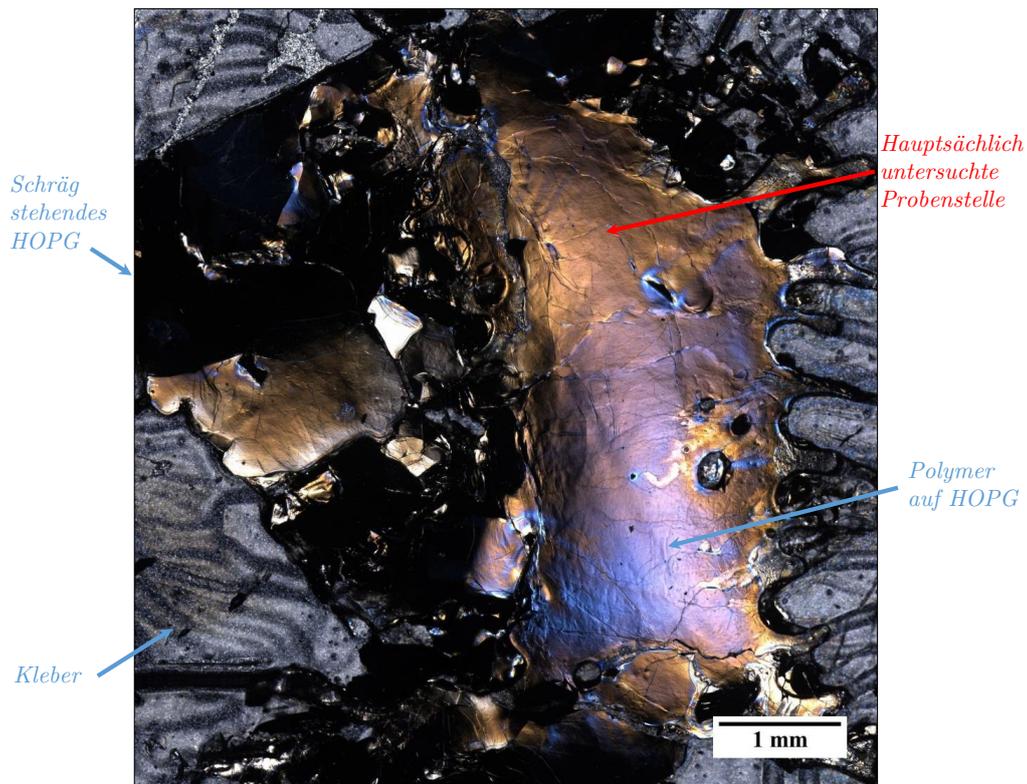


Abb. 3.2.: Lichtmikroskop-Übersichtsbild der Probe MK313c. Die hauptsächlich untersuchte Probenstelle ist in Abb. F.5 (Seite 176) gezeigt.

3.2. Oberflächen- und Schichtcharakterisierung

Die typische Oberflächentopographie der auf Graphit hergestellten P[VDF-TrFE]-Proben ist in Abb. 3.3 wiedergegeben. Das Übersichts-Höhenbild in 3.3a verdeutlicht die geschlossene Oberflächenstruktur der Proben. Der Probenausschnitt weist eine Rauigkeit von $RMS \approx 3$ nm auf. Anhand des Höhenprofils in Abb. 3.3b (oben) sind Höhenstufen von 5 – 10 nm erkennbar. Abbildung 3.3c gibt einen aus Abb. 3.3a vergrößerten Bildausschnitt wieder, der für sich eine RMS -Rauigkeit von $\approx 2,7$ nm besitzt, die ähnlich der Übersicht ist. Die helleren, hoch stehenden Bereiche zeigen Lamellen, die entsprechend Abb. 2.8d auf dem Substrat stehen. Das dazugehörige Höhenprofil in Abb. 3.3b (unten) verdeutlicht die fein aufgegliederte Struktur von Lamellen und den dazwischenliegenden tieferen – vermutlich amorphen – Bereichen. Das Profil einer einzelnen, senkrecht zum Linienprofil liegenden, Lamelle ist zur Verdeutlichung von Form und Breite orange unterlegt.

Im Rahmen der Bachelorarbeit von M. Koch [27] wurden ausführliche Kristalldickenanalysen an AFM-Höhenbildern durchgeführt. Eine mittlere Lamellendicke von 28,7 nm und eine Periode von 46,8 nm konnte festgestellt werden, woraus sich eine Größe der Zwischenbereiche von $\approx 18,1$ nm ergab. Eigene Messungen an den verschiedenen verwendeten Proben zeigen Kristalldicken von bis zu 40 nm. Abbildung 3.3d zeigt das zu Abb. 3.3c gehörende logarithmische Elastizitätsmodul. Die hellen Bereiche sind härter und eindeutig den Lamellen zuzuordnen. Das zwischen den Lamellen erwartete amorphe Material (dunkel) beinhaltet viele kleine – die Kristallinität erhöhende und nicht im Höhenbild sichtbare – Kristallite

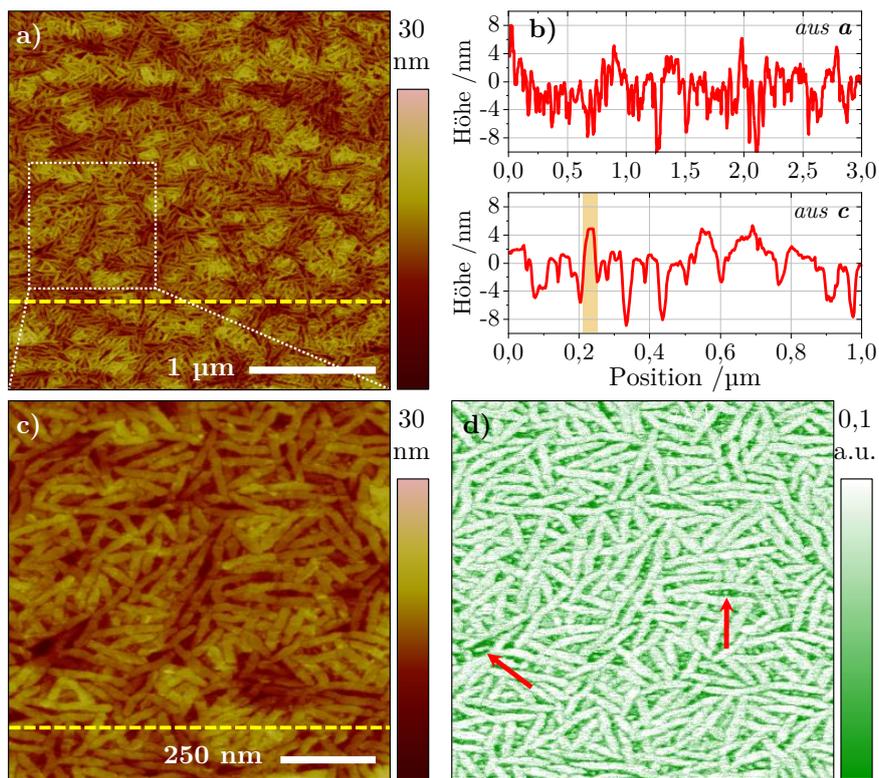


Abb. 3.3.: Proben topographie, gemessen im PF-QNM-Modus – a) Übersichtsbild, b) Höhenprofile der in a und c markierten Linien (der orange markierte Bereich zeigt das Linienprofil einer einzelnen Lamelle), c) vergrößerter Probenbereich, d) zu c gehörendes logarithmisches Elastizitätsmodul.

(rote Pfeile). Es bleibt zu bemerken, dass die gezielten Topographieuntersuchungen nur mit sehr feinen Messspitzen (z. B. SCANASYST-AIR, siehe Anhang B) durchgeführt werden können. Messungen mit den, für elektrische Messungen optimierten, Cantilevern erzeugen durch ihren großen Spitzenradius ein unscharfes Bild und machen die Analyse der tiefen Zwischenbereiche unmöglich.

Am Beispiel von Abb. 3.3 ist eine größtenteils zufällige Orientierung der Lamellen in der Ebene festzustellen. Es sind einzelne Vorzugsorientierungen mehrerer nebeneinanderliegender Lamellen erkennbar. Daraus kann aber keine Epitaxie begründet werden. Hierfür müsste eine entsprechend der Gitterstruktur des Graphits großflächig sichtbare sechszählige Symmetrie der Lamellen existieren. Bisher ist das epitaktische Wachstum von P[VDF-TrFE] nur für wenige Nanometer dicke Schichten auf Graphen nachgewiesen worden [20]. Ergänzende REM-Aufnahmen der Probenoberfläche sind mit verschiedenen Blickwinkeln in Abb. F.2 (Seite 174) dargestellt. Einen Blick in die Probe bietet ein mittels FIB erzeugter und anschließend im REM vermessener Querschnitt in Abb. F.3 (Seite 175).

Zur weiteren kristallographischen Orientierung, insbesondere der Kettenorientierung zum Substrat, wurden von D. Rata an mehreren Proben Röntgenbeugungsexperimente in $\omega - 2\theta$ – Geometrie durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt einen Scan der Probe *MK130*.³ Der Hintergrund

³Die Probe *MK130* ist etwas dicker als die sonst untersuchten Proben (siehe Tab. E.1, Seite 172), wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis der Schicht im Rahmen der XRD-Untersuchung größer ist.

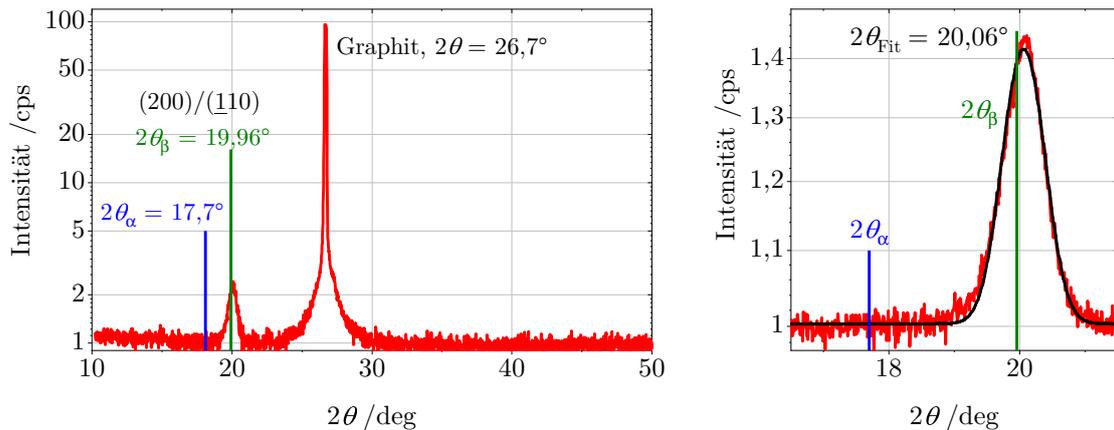


Abb. 3.4.: $\omega - 2\theta$ - Röntgen-Scan der Probe MK130, das Hintergrundsignal wurde abgezogen, der rechte Graph ist ein hochauflösender Scan um den β -Peak, an den eine GAUSS-Kurve angepasst wurde.

wurde durch Abzug einer analog durchgeführten Messung eines Graphitsubstrats eliminiert.⁴ Der größte Reflex bei etwa $26,7^\circ$ ist dem HOPG zuzuordnen. Im Vergleich zu analogen Untersuchungen in der Literatur (z. B. von R. A. Whiter et al. [189]) ist der $(200)/(\u0304110)$ -Reflex von β -phasigem P[VDF-TrFE] bei rund 20° sehr scharf. Weitere Kristallorientierungen entsprechend dem unverarbeiteten Pulvermaterial – analog zu Abb. 3.1 – können nicht nachgewiesen werden. Um den $(200)/(\u0304110)$ -Peak wurde ein hochauflösender Scan durchgeführt, der in Abb. 3.4 rechts dargestellt ist. Mithilfe der Anpassung einer GAUSS-Kurve wurde die Peak-Position auf $2\theta = 20,06^\circ$ festgelegt. Anhand der Fitkurve wird deutlich, dass der Peak symmetrisch ist. Es liegt im Material somit ausschließlich die ferroelektrische β -Phase vor. Die paraelektrische α -Phase ist nicht nachweisbar, da bei $2\theta = 17,7^\circ$ kein Reflex vorhanden ist. Nach Daten von P. Martins et al. [190, Tab. 2] für PVDF ist ebenso keine γ -Phase vorhanden. Der $(200)/(\u0304110)$ -Reflex ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial ($19,96^\circ$, Abb. 3.1) um $0,1^\circ$ nach rechts verschoben. Das Material besitzt somit eine etwa $0,5\%$ kleinere Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche, was auf eine elastische Zugdehnung in der Schichtebene hindeutet.

Durch die Gruppe von S. Kar-Narayan aus Cambridge [189] wurde die These aufgestellt, dass in dünnen Schichten ein signifikanter α -Phasen-Anteil vorhanden sein kann, welcher wiederum einen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und das ferroelektrische Polen des Materials haben würde. Dies kann anhand der Röntgenuntersuchungen der in Abb. 3.4 dargestellten Probe ausgeschlossen werden. Auch in den hauptsächlich untersuchten anderen P[VDF-TrFE]-Schichten ist keine α -Phase feststellbar. Als ergänzendes Beispiel hierfür ist der analog zur Probe MK130 gemessene $\omega - 2\theta$ - Scan der Probe MK311d in Abb. F.4 (Seite 175) gezeigt.

Im Rahmen der Masterarbeit von M. Koch [53] wurden 2D-Röntgenbeugungsexperimente mit streifendem Einfall an mehreren, in der vorliegenden Arbeit verwendeten, Proben an der Mikrofokusquelle der Fachgruppe *Experimentelle Polymerphysik* durchgeführt. Am Beispiel einer Messung der Probe MK133 in Abb. 3.5 kann die Kettenorientierung relativ zum Substrat nachvollzogen werden. Der Farbgradient in der Detektorabbildung gibt die Intensität des auf den Detektor treffenden Röntgenstrahls an. Der obere Punkt hoher Intensität ist der

⁴Der Hintergrund besteht hauptsächlich aus Streustrahlung vom Klebstoff und dem Graphitreflex bei $2\theta = 26,7^\circ$. Durch den Abzug des Hintergrundes wird der Graphitreflex deutlich kleiner.

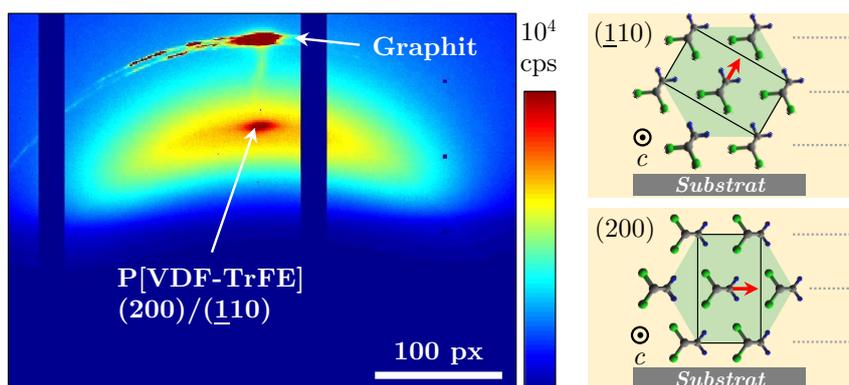


Abb. 3.5.: 2D-Röntgen-Detektor-Abbildung der Probe MK133 nach der Methode streifenden Einfalls, eingezeichnet sind die Peaks – rechts Orientierungen der Einheitszelle sowie die für den Beugungsreflex verantwortlichen Netzebenen, Messdaten aus [25].

Reflex des Graphitsubstrats. Die Streuung dieses Reflexes ist durch teilweise hoch- bzw. schrägstehende Graphitbereiche (schwarze Flächen im Lichtmikroskop-Bild in Abb. 3.2) begründet. Der senkrecht unter dem Graphitreflex liegende Peak zeigt den (200)/(110)-Reflex vom P[VDF-TrFE]. Er besitzt eine geringe laterale Halbwertsbreite von 3° (probenabhängig höchstens 5°) [53]. Die Halbwertsbreite des Peaks gibt die vertikale Orientierungsverteilung der Kristalle an. Damit ist belegt, dass die Ketten parallel zum Substrat oder um sehr wenige Grad dazu gekippt liegen. HOPG als Substrat induziert bei der Kristallisation von P[VDF-TrFE] also ein gerichtetes Wachstum. Die Lage der Einheitszellen und der möglichen Polarisationsrichtungen in jeder einzelnen Lamelle entspricht somit der Abb. 2.8 [25, 53]. Es bleibt zu bemerken, dass nur die vertikale Orientierung der Kristalle bzw. Ketten ermittelt werden kann. Die in Abb. 3.5 gezeigte Messung gibt keine Auskunft über die Orientierung der Ketten bzw. Kristalle in der Ebene.

Die zum (200)/(110)-Reflex gehörenden Netzebenenscharen und Kristallorientierungen der Einheitszelle sind anhand zweier Beispiele in Bild 3.5 rechts verdeutlicht. Bei der (200)-Orientierung zeigen b -Achse und Polarisation parallel zum Substrat.⁵ Die (110)-Orientierung fasst die gekippt zum Substrat liegenden Ausrichtungen der Einheitszelle zusammen, bei der die Polarisation je einen vertikal und lateral zum Substrat zeigenden Anteil besitzt.⁶ Alle Orientierungen führen zum nahezu selben Röntgenreflex, da sich der Netzebenenabstand nur durch die etwa einprozentige Stauchung der Einheitszelle entlang der Polarisationsrichtung b unterscheidet. Die Breite der Reflexe schließt ihre Trennung in der Regel aus.

An dieser Stelle sei bemerkt, dass die (200)-Orientierung mit vollständig in der Ebene liegender Polarisation in den untersuchten Proben nicht festgestellt wurde.⁷ Dies kann dadurch begründet sein, dass die (200)-Orientierung mit der verkürzten b -Achse parallel zum Substrat durch die Zugdehnung der Schicht benachteiligt ist, wodurch die (110)-Orientierung vorherrscht. Hierbei liegt die gestauchte kristalline b -Achse nicht ausschließlich in Ebene, sondern besitzt einen vertikalen Anteil, der wiederum den Abstand der parallel zur Oberfläche liegenden Netzebenen verkürzt und zu einem höheren BRAGG-Winkel des Beugungsmaxi-

⁵Zwei mögliche Ausrichtungen der Einheitszelle, Polarisationsrichtungen 1 und 4 nach Abb. 2.8c.

⁶Vier mögliche Orientierungen der Einheitszelle, Polarisationsrichtungen 2, 3, 5 und 6 nach Abb. 2.8c.

⁷(200)-orientierte Bereiche hätten eine stark verringerte vertikale piezoelektrische Antwort in den PFM-Messungen gezeigt.

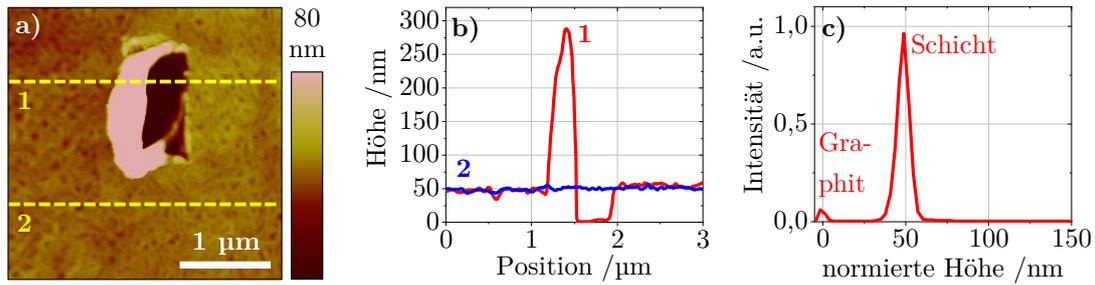


Abb. 3.6.: Schichtdickenbestimmung am Beispiel der Probe *MK311d*, a) AFM-Höhenbild eines bis zum Substrat gekratzten Bereiches, b) zwei ausgewählte und in a markierte Linienprofile, c) Histogramm des Höhenbildes.

mums führen kann. Aus dem (200)/($\bar{1}10$)-Reflex wurde der Netzebenenabstand d_{Git} mithilfe der BRAGG-Gleichung (2.28) zu $d_{\text{Git}} = 4,43 \text{ \AA}$ bestimmt. Aus hexagonalen Geometriebetrachtungen folgen die Werte für die Einheitszelle der β -Phase $a = 8,85 \text{ \AA}$ und $b = 5,11 \text{ \AA}$, welche vergleichbar mit den in Abschnitt 2.1.4 angegebenen Literaturwerten ($a = 8,9 - 9,2 \text{ \AA}$ und $b = 5,05 - 5,18 \text{ \AA}$ [57]) sind.

Die globale Schichtdicke der untersuchten Proben wurde von M. Koch [27] mittels analog auf Silizium hergestellten Proben in einem Profilometer **Ambios-XP 1** (XP-SERIES STYLUS PROFILER) vermessen und beträgt rund 70 nm. Lokale Schichtdicken-Untersuchungen an den, in der vorliegenden Arbeit untersuchten, Schichten auf Graphit erfolgten mit dem Rasterkraftmikroskop. Dazu wurde ein Probenbereich mit einer harten Spitze im Kontakt-Modus gescannt, wodurch das dortige Probenmaterial zur Seite geschoben und das Substrat freigelegt wurde. Anschließend wurden Übersichtsbilder dieser Bereiche im *Tapping*-Modus aufgenommen. Abbildung 3.6a zeigt ein Beispiel auf der Probe *MK311d*. Es wurden zwei Linienprofile gemessen, die in Abb. 3.6b dargestellt sind und aus der eine Schichtdicke über dem Substrat von etwa 50 nm hervorgeht (siehe rote Linie).⁸ Der hoch stehende Bereich zeigt zur Seite geschobenes Material. Die Polymer-Schichtdicke ist lokal homogen. Das blaue Linienprofil überlappt im nicht freigelegten Bereich weitgehend mit dem roten Linienprofil. In Abb. 3.6c ist das Histogramm des Höhenbildes dargestellt. Es lässt globale Aussagen über den ganzen Bildausschnitt zu und deutet ebenfalls auf eine konstante Schichtdicke von 50 nm hin. Auf den verschiedenen gemessenen Proben variiert die Schichtdicke, sofern nicht anders angegeben, lokal zwischen 50 nm und 70 nm, was mit den Profilometer-Messungen von M. Koch übereinstimmt. Im Folgenden wird mit einer Schichtdicke von $65 \pm 10 \text{ nm}$ gerechnet, da die meisten Messungen um diesen Wert streuen.

Ergänzend sei bemerkt, dass die meisten Untersuchungen auf den Proben *MK133* und *MK313c* durchgeführt wurden. Auch auf diesen Proben wurden die Messungen in eng beieinanderliegenden Bereichen vorgenommen, um immer möglichst gleiche Schichteigenschaften und folglich die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Ein zusammengesetztes AFM-Höhenbild des hauptsächlich verwendeten Probenbereiches auf der Probe *MK313c* ist in Abb. F.5 (Seite 176) dargestellt.

Im Rahmen der Schichtcharakterisierung ist auch der ferroelektrische Domänen-Ausgangszustand der Probe von Bedeutung. Der Nachweis der Ferroelektrizität wird im Rahmen weiterer Untersuchungen durchgeführt (Abschn. 4.2). Abbildung 3.7 zeigt die vertikale PFM-

⁸Die Höhe vom Substrat wurde auf „0“ normiert, um das Ablesen der Schichtdicke zu erleichtern.

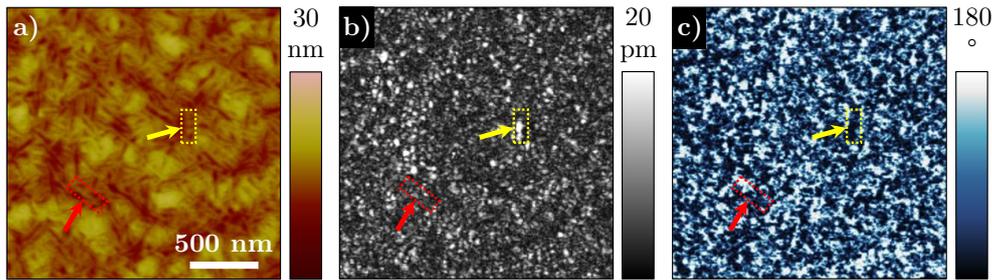


Abb. 3.7.: Vertikale PFM-Aufnahme (off-resonant) eines ungepolten Probenbereiches, a) Höhenbild, b) PFM-Amplitude, c) PFM-Phase, die Pfeile markieren gleiche Bereiche in allen Bildern.

Aufnahme eines ungepolten Probenbereiches. Das Höhenbild in Abb. 3.7a gibt die typische Lamellenstruktur der verwendeten P[VDF-TrFE]-Schichten anhand der hellen Linien (vgl. Abb. 3.3) wieder. Abbildung 3.7b zeigt das dazugehörige PFM-Amplitudenbild. Die mittlere Amplitude beträgt lediglich 5,95 pm. Die ungleichmäßige und geringe Amplitude deutet auf eine fein gegliederte Multidomänenstruktur hin. Mehrere sehr kleine Domänen unterhalb der Messspitze führen zur teilweisen Auslöschung der durch das Material gemittelten piezoelektrischen Antwort. Das PFM-Phasenbild in Abb. 3.7c zeigt daher viele kleine helle und dunkle Bereiche, die für die verschiedenen Polarisationsrichtungen stehen. Teilweise liegen auch innerhalb einzelner Lamellen verschiedene Polarisationsrichtungen vor. Die in Abb. 3.7 rot markierte Lamelle zeigt im Phasenbild sowohl helle als auch dunkle Bereiche. Demgegenüber ist die gelb markierte Lamelle einheitlich dunkel und die Polarisation zeigt nach unten. Da die ganze Lamelle – also ein größerer Bereich – eine einheitliche Polarisationsrichtung besitzt, ist auch deren PFM-Amplitude im Vergleich zur Umgebung erhöht.

Die in Abb. 3.7 gezeigte vertikale Domänenstruktur ist als Beispiel anzusehen. Auch die Polarisationskomponenten in der Ebene weisen eine Multidomänenstruktur auf und zeigen ebenfalls viele kleine Domänen.

4. Elektrisches Polen

Nach der Untersuchung der kristallinen Struktur des verwendeten Probenmaterials, wird der Fokus im Folgenden gezielt auf das ferroelektrische Verhalten gelegt. Aus Abschn. 3.2 (vgl. Abb. 3.7) ist bereits bekannt, dass die untersuchten P[VDF-TrFE]-Proben eine ferroelektrische Multidomänenstruktur im Ausgangszustand haben. Zunächst wurde mithilfe von Hystereseschleifen untersucht, ob die Proben ferroelektrisch gepolt werden können.

4.1. Schaltfelder

Zur Ermittlung der ferroelektrischen Schaltspannungen diente eine Hystereseschleifenkarte, die mittels *switching spectroscopy PFM* (SSPFM) in einem in Abb. 4.1a gezeigten Probenbereich wurde. Die Karten des Betrages der negativen und der positiven Schaltspannungen sind in den Abb. 4.1b und 4.1c dargestellt. Als Mittelwerte konnten die Spannungen $U_{c,+} = 4,312 \pm 0,011 \text{ V}$ und $U_{c,-} = -3,996 \pm 0,014 \text{ V}$ ermittelt werden. Die geringen Standardabweichungen zeigen, dass das Material im dargestellten Probenbereich sehr homogen ist und keine größeren Unterschiede in den Schaltspannungen zwischen den Lamellen und Zwischenbereichen bestehen. Zudem ist die aus den Einzelpunkten berechnete und gemittelte intrinsische Spannung (*built-in-bias*) $U_{bi} = 0,158 \pm 0,008 \text{ V}$ sehr gering. Dies spricht dafür, dass keine großflächige Vorzugsorientierung der Polarisation zu erwarten ist.

Die aus den Einzelpunkten errechnete und gemittelte Koerzitivspannung beträgt

$$U_c = 4,154 \pm 0,010 \text{ V}. \quad (4.1)$$

Bezogen auf die Schichtdicke von $65 \pm 10 \text{ nm}$ ergibt dies ein Koerzitivfeld von

$$E_c = 63,9 \pm 9,9 \text{ MV/m}. \quad (4.2)$$

Die hohe Unsicherheit ist auf die unbekannte Dickeninhomogenität zurückzuführen. Zudem muss bemerkt werden, dass das für die Berechnung angenommene homogene Feld zwischen

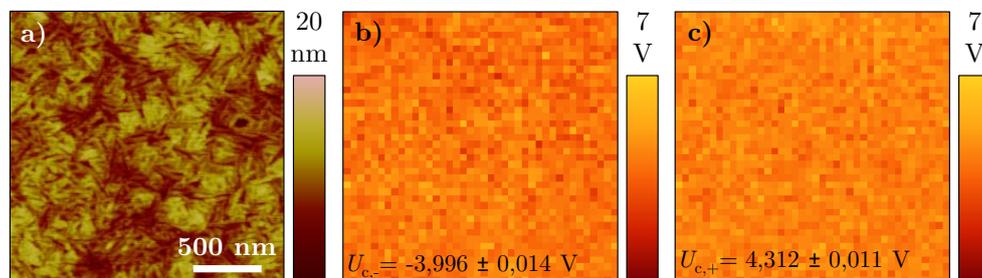


Abb. 4.1.: SSPFM-Messungen zur Bestimmung der Schaltspannungen, a) Höhenbild des Probenbereiches, Karten des dazugehörigen Betrages der negativen (b) und positiven (c) Koerzitivspannungen.

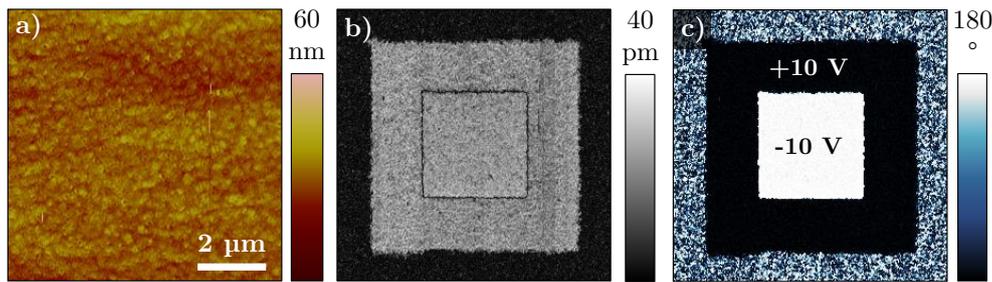


Abb. 4.2.: Nicht-resonantes PFM-Bild eines mit $\pm 10\text{ V}$ gepolten Bereiches – a) Höhenbild, b) vertikales Amplituden- und c) Phasenbild.

Spitze und Probe nur eine grobe Näherung darstellt. Das ermittelte Koerzitivfeld liegt im Bereich der in Veröffentlichungen [9, 61, 79, 81] angegebenen Werte von $40 - 150\text{ MV/m}$ für Schichten ähnlicher Dicke und Zusammensetzung (TrFE-Anteil). Für das verwendete P[VDF-TrFE]-Material wurde das Koerzitivfeld bereits im Rahmen der Masterarbeit von C. Janetzki zu $E_c \approx 50\text{ MV/m}$ bestimmt [82]. Der Unterschied zu Gl. (4.2) ist auf die Schichtdicke zurückzuführen. Bereits von W. J. Merz wurde 1956 veröffentlicht, dass das E_c bei sinkender Schichtdicke ansteigt [191]. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben waren deutlich dünner als die, von C. Janetzki verwendeten, Proben, deren Lamellen eine Höhe von $\approx 130\text{ nm}$ besaßen.

Die gemessenen Hystereseschleifen und ermittelten Schaltspannungen (Abb. 4.1) reichen jedoch noch nicht als Nachweis für die Ferroelektrizität der verwendeten Proben aus, wie es in Abschn. 2.2.5 besprochen wurde [142, 168, 192]. Da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich den lokalen ferroelektrischen Eigenschaften widmet, wird der Nachweis der Ferroelektrizität im Folgenden ausführlich geführt.

4.2. Nachweis der Ferroelektrizität

In einem ersten Test wurde der in Abb. 4.2a gezeigte Probenbereich mit einer Spannung von $\pm 10\text{ V}$ elektrisch gepolt. Das Amplitudenbild in Abb. 4.2b weist im gepolten Bereich eine deutlich höhere Amplitude als im ungepolten Bereich auf. Des Weiteren zeigt das Phasenbild (Abb. 4.2c) einen deutlichen Kontrast zwischen den mit entgegengesetzter Spannung geschriebenen Domänen (180° Phasenunterschied). Dies suggeriert eine gute elektrische Schaltbarkeit, deren Kontrast aber auch durch induzierte Ladungen hervorgerufen werden kann. Um dies auszuschließen, wurde die, in Abb. 4.2 gezeigte, Stelle mittels Elektrostatischer Kraftmikroskopie unmittelbar nach dem Polen sowie zwei Tage später untersucht. Abbildung 4.3a zeigt den LIV-X-Kanal des EFM-Bildes (1. Harmonische) unmittelbar nach dem Polen. Der LIV-X-Kanal des unmittelbar im Anschluss im blau markierten Bereich des EFM-Bildes gemessenen vertikalen PFM-Bildes ist in Abb. 4.3b dargestellt. Die Oberfläche ist weit über den markieren Bereich durch die angelegte Spitzenspannung aufgeladen worden (injizierte Ladungen). Der Ladungskontrast zeigt daher dasselbe Vorzeichen wie die jeweils beim Polen angelegte Spitzenspannung (siehe Markierungen in Abb. 4.3a). Die Oberflächenladungen sind metastabil. Sie rekombinieren vollständig nach zwei Tagen, wie das EFM-X-Kanal-Bild in Abb. 4.3c desselben Bereiches zeigt. Es sind lediglich nicht komplett abgeschirmte Polarisationsladungen mit umkehrten Vorzeichen und nur sehr geringem Kontrast zu sehen (unvollständiges *screening*). Demgegenüber zeigt das PFM-Signal entsprechend Abb. 4.3d

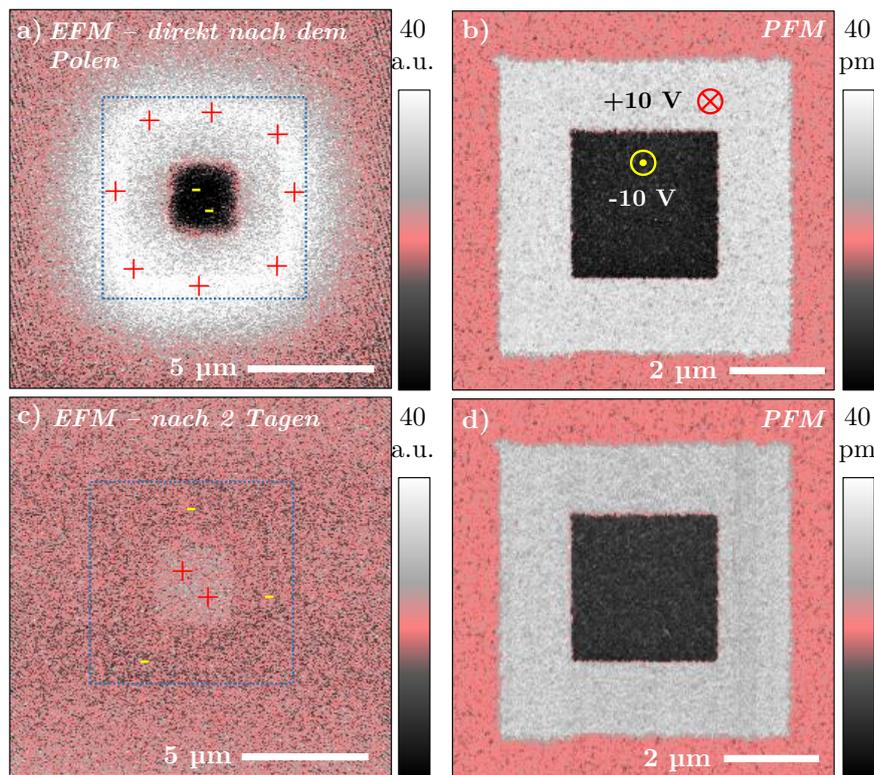


Abb. 4.3.: a) und b) X-Kanal der EFM- und PFM-Aufnahme (off-resonant) der in Abb. 4.2 geschriebenen Domänenstruktur unmittelbar nach dem Polen. Der blau markierte Bereich in a) ist der mittels PFM untersuchte Bereich. c) und d) EFM- und PFM-Aufnahme derselben Stelle nach 2 Tagen.

nach zwei Tagen den nahezu gleichen Kontrast wie direkt nach dem Polen (Abb. 4.3b). Injizierte Ladungsträger sind daher für den Domänenkontrast im PFM nicht verantwortlich.

Zusätzlich muss bemerkt werden, dass selbst die leitfähige Messspitze beim PFM-Scan viele Ladungen auf der Oberfläche aufsammelt, sodass der EFM-Ladungskontrast im Anschluss an das PFM-Bild in Abb. 4.3b deutlich geringer geworden ist (siehe Abb. F.6, Seite 177). Eine ergänzende Bilderserie mehrerer in Zeitabständen aufgenommener EFM-Bilder zur Verdeutlichung der Ladungsrekombination ist ergänzend in Abb. F.7 (Seite 177) gezeigt. Zusätzlich wird im EFM-Bild 1 (unmittelbar nach dem Polen) abschnittsweise auch die 2. Harmonische des EFM-Signals gezeigt, aus der hervorgeht, dass keine freien Oberflächenladungsträger messbar sind.

Geschriebene Domänenstrukturen können im vorliegenden Material über mehr als vier Jahre nachgewiesen werden. Abbildung 4.4 zeigt die PFM-Amplituden- und Phasenbilder einer mit +10 V geschriebenen Domäne unmittelbar nach dem Polen (Abb. 4.4a) sowie rund vier Jahre später (Abb. 4.4b). Sämtliche Feinstrukturen, zum Beispiel die rot markierte schmale Linie am oberen Bildrand, sind noch unverändert vorhanden. Verschmutzungen auf der Probenoberfläche reduzieren an diesen Stellen die piezoelektrische Antwort. Eine verschmutzte Stelle ist beispielhaft gelb markiert. Die senkrechten Striche im Amplitudenbild in Abb. 4.4b (rosa markiert) sind nur auf ein zwischenzeitliches leichtes Zerkratzen der Probe zurückzuführen. Die unterschiedlichen Phasenkontraste der ungepolten Bereiche –

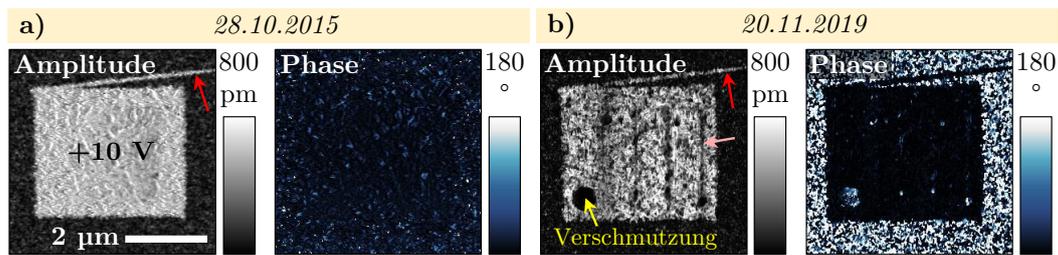


Abb. 4.4.: Langzeitstabilität geschriebener Domänen: PFM-Amplituden- und Phasenbild einer mit +10 V geschriebenen Domäne – a) unmittelbar nach dem Polen (DART), b) mehr als vier Jahre später (resonant).

in Abb. 4.4a komplett dunkel und in 4.4b mit Hell-Dunkel-Kontrast – sind durch einen unterschiedlichen LIV-Hintergrund und nicht durch Richtungsänderungen der Polarisierung begründet.

Zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Messspitze sowie Cantilever auf der einen und der Probe auf der anderen Seite können ebenfalls Artefakte und einen scheinbar ferroelektrischen Kontrast im PFM-Signal hervorrufen. Im Rahmen eines Workshops bei ASYLUM RESEARCH konnte jedoch auch dieser Einfluss als Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Durch die von ASYLUM RESEARCH angebotene Messoption mit *interferometric displacement sensor* (IDS) [166, 167] wird die Schwingbewegung der Messspitze direkt mit einem Interferometer gemessen, welches auf die Rückseite des Cantilevers direkt über der Spitze fokussiert ist. Dadurch entfallen nahezu alle elektrostatischen und kapazitiven Effekte, die zwischen Probe und Cantilever auftreten. Ebenso verschwindet der elektronische LIV-Hintergrund (X_0, Y_0) (siehe Abb. 2.27). Abbildung 4.5 zeigt eine, im IDS-Modus gemessene, mit ± 10 V geschriebene Domänenstruktur. Im PFM-Amplitudenbild in Abb. 4.5b ist eine starke Amplitudenerhöhung des gepolten Bereiches sichtbar. Die Phasenverschiebung zwischen den entgegengesetzt gepolten Bereichen beträgt im PFM-Phasenkontrast in Abb. 4.5c nahezu 180° . Anhand von Abb. 4.5 folgt somit, dass kapazitive Einflüsse zwischen Cantilever und Probe bei „normalen“ PFM-Messungen keine detektierbaren Artefakte erzeugen und der entstehende Kontrast auf eine deutliche Orientierung der P[VDF-TrFE]-Dipole hinweist. Zu bemerken ist, dass trotz der geringen Signalstärke der nicht-resonanten Messung keine systeminterne Hintergrundkorrektur notwendig war.

Die zwischen Messspitze und Probe angelegte Wechselspannung kann ebenfalls kurzzeitig Ladungsträger auf der Probenoberfläche akkumulieren. Diese sind nur sehr schwer nach-

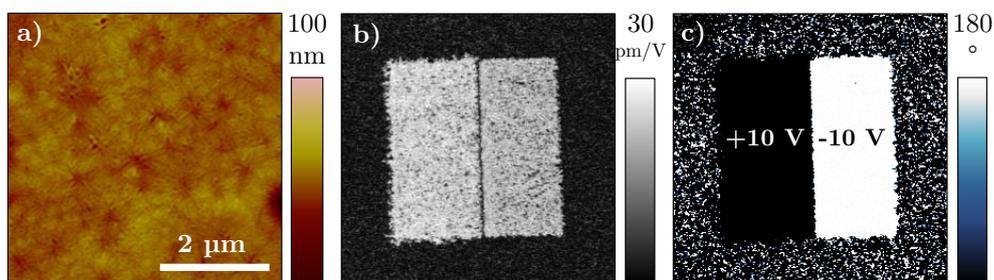


Abb. 4.5.: Ferroelektrische Domänenstruktur, gemessen im IDS-Modus – a) Höhen-, b) normiertes Amplituden- und c) Phasenbild.

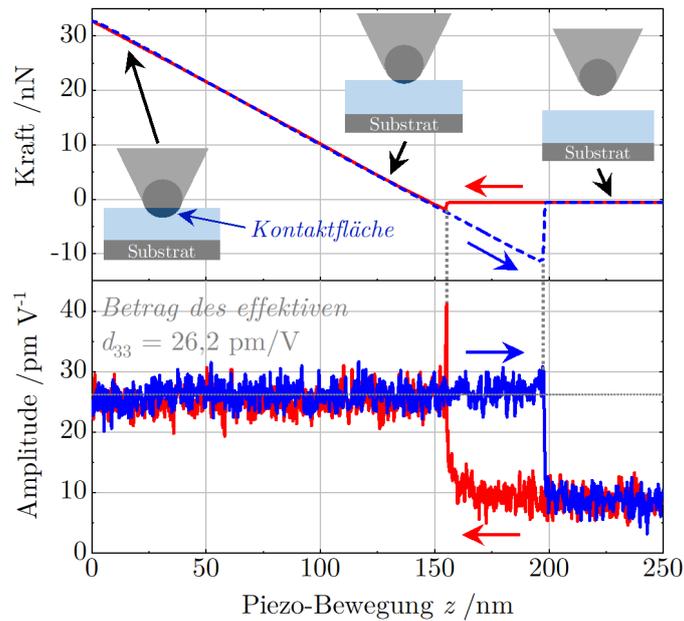


Abb. 4.6.: Kraft-Abstands-Kurve mit gleichzeitiger Beobachtung der PFM-Amplitude (IDS-Modus), die Skizzen verdeutlichen die jeweilige Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe.

weisbar und können zum PFM-Signal beitragen. Eine hierfür von R. Proksch (ASYLUM RESEARCH) entwickelte, jedoch bisher nicht veröffentlichte, Testroutine wurde an dem in Abb. 4.5 gepolten Probenbereich getestet. Durch das weiche Polymermaterial erhöht sich die Kontaktfläche zwischen Messspitze und Probe infolge des tieferen Eindringens mit steigendem Kraft-Setpoint (F_{SP}). Zusätzliche Ladungen zwischen Spitze und Probe skalieren mit der Kontaktfläche, womit ein artefaktbehaftetes Signal mit steigender Kontaktfläche größer werden würde. Die rein piezoelektrische Antwort des Systems hängt hingegen nur von der angelegten Wechselspannung U_{AC} ab und ist unabhängig von der Tiefe des Eindringens. Der in Abb. 4.6 dargestellte Test beinhaltet das Messen einer Kraft-Abstands-Kurve bei gleichzeitig angelegter Wechselspannung in einem elektrisch vorgepoltem Probenbereich. Die PFM-Amplitude wurde simultan mit gemessen. Der Test erfolgte zum Ausschluss von Zusatzeinflüssen ebenfalls im IDS-Modus. Im Nichtkontakt (rechter Diagrammbereich) zeigt der Amplitudenkanal lediglich Rauschen, da das Signal sehr klein ist. Bei Spitzen-Probenkontakt im linken Bildbereich besitzt die PFM-Amplitude einen festen Wert von ≈ 26 pm/V – unabhängig von der *Deflection* (der Kraft) und der damit wachsenden Kontaktfläche. Skizzierte Darstellungen der sich verändernden Kontaktfläche sind in der Kraft-Abstands-Kurve beispielhaft eingezeichnet. Da die PFM-Amplitude nicht ansteigt, können auch diese Ladungseffekte als Ursache des PFM-Signals ausgeschlossen werden. Die gemessenen PFM-Bilder werden demnach von der piezoelektrischen Antwort bestimmt und bilden die ferroelektrische Domänenstruktur der P[VDF-TrFE]-Proben ab.

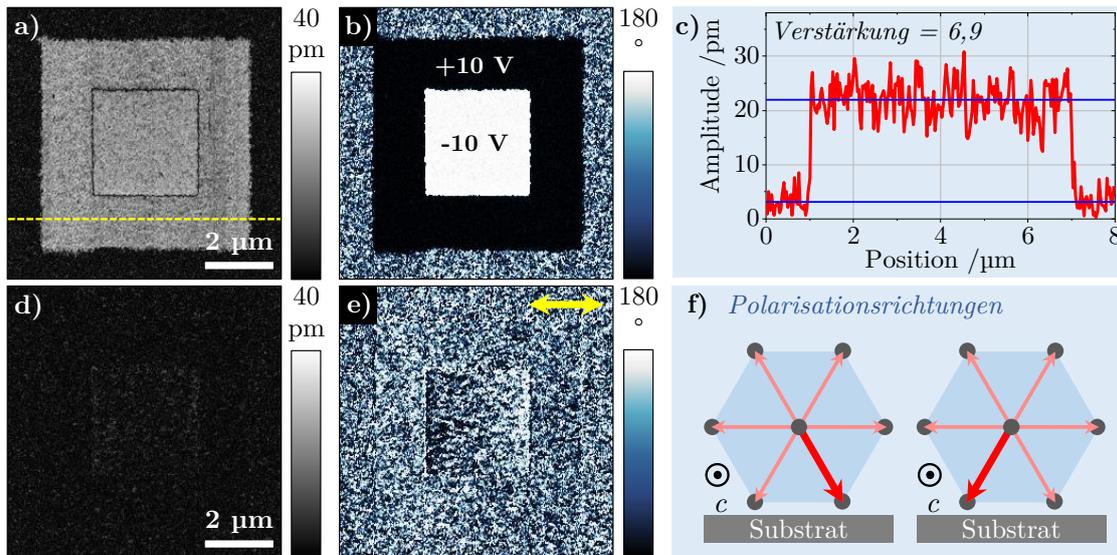


Abb. 4.7.: Vergleich von vertikalem und lateralem PFM (off-resonant) der in Abb. 4.2 geschriebenen Domänenstruktur, a) und b) vertikales Amplituden- und Phasenbild, c) Linienprofil der in a) markierten Scan-Linie, d) und e) dazugehöriges laterales Amplituden- und Phasenbild, f) Skizze der nach dem elektrischen Polen möglichen Polarisationsrichtungen der P[VDF-TrFE]-Kristalle.

4.3. Vertikale Amplitudenverstärkung und effektives d_{33}

Mit dem IDS-Modus ist durch die unmittelbare Messung der piezoelektrischen Antwort anstelle einer Cantilverbiegung auch die Möglichkeit der direkten Bestimmung des effektiven d_{33} gegeben. Anhand der im vorherigen Abschnitt in Abb. 4.6 dargestellten Kraft-Abstands- und Amplitudenkurve kann der Koeffizient nach Gl. (2.18) direkt aus dem Amplitudensignal abgelesen werden und beträgt rund -26 pm/V .¹ Dieser Wert stimmt mit den effektiven d_{33} -Koeffizienten weiterer PFM-Messungen, z. B. der Amplitude in Abb. 4.5, überein, ist jedoch im Vergleich zu den in der Literatur vorgestellten Werten von -30 pm/V bis -38 pm/V (siehe Tab. 2.2 auf Seite 15) sehr klein [3, 17, 74]. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Polarisationsrichtung in den verwendeten Proben um 30° zur Oberflächennormale gekippt ist (siehe Abb. 2.8). Entlang der Polarisationsachse ergibt sich über Winkelbeziehungen somit ein Wert von rund $\approx -30,2 \text{ pm/V}$.

Das elektrische Polen führt zu einer Amplitudenverstärkung im vertikalen PFM-Signal, wie bereits festgestellt wurde. Die, in Abb. 4.2 gezeigten, Bilder sind nochmals in den Abb. 4.7a und 4.7b dargestellt und um weitere Informationen ergänzt. Abbildung 4.7c zeigt ein in Abb. 4.7a markiertes Linienprofil, aus dem eine Amplitudenverstärkung des gepolten Bereiches im Vergleich zum ungepolten Material von 6,9 ermittelt wurde. Die lokal bestimmte Verstärkung der mittleren piezoelektrischen Antwort hängt dabei stark vom untersuchten Probenbereich, der dortigen Ausgangs-Domänengröße und bevorzugten Polarisationsrichtung, sowie der verwendeten Messspitze und dem Rauschen des Signals ab. Zur Verdeutlichung ist der in

¹Es ist zu beachten, dass der Koeffizient d_{33} von P[VDF-TrFE] negativ ist (siehe Abschn. 2.1.5), was nicht in der gemessenen Amplitude sondern nur durch Vergleich der Phaseninformationen ersichtlich wird. Die Amplitude muss nach Gl. (2.18) noch durch die angelegte Wechselspannung U_{AC} korrigiert werden. Dies wird beim IDS-Modus üblicherweise direkt bei der Bildausgabe berücksichtigt (Angabe der Amplitude in pm/V).

Abb. 4.5 gezeigte Probenbereich mit verschiedenen Spitzen und Modi aufgenommen worden. Die PFM-Bilder und die jeweiligen Amplitudenverstärkungen sind in Abb. F.8 (Seite 178) dargestellt. Aus ihnen geht hervor, dass die PFM-Kontraste und Verstärkungen stark von Messspitze und Modus abhängen. Mittels IDS-Messung war eine Amplitudenverstärkung vom Faktor 6,8 festzustellen – nahezu identisch mit dem Ergebnis in Abb. 4.7. Je weicher und länger die Cantilever sind, umso stärker wurden sie im nicht-resonanten Modus von Rauschen und *Buckling* beeinflusst. Auch die Messungen mit den resonanten Modi waren stark artefaktbehaftet.² Bei Nichtverfügbarkeit des IDS-Modus ist für quantitative Aussagen des vertikalen PFM-Signals somit die nicht-resonante Messung mit härterem HQ:NSC18/Pt-Cantilever vorzuziehen. Mit diesem Messspitzentyp ist auch die Domänenstruktur in Abb. 4.7 gemessen und ausgewertet worden.

In den Abb. 4.7d und 4.7e ist das laterale PFM-Signal (Amplituden- und Phasenbild) der Polarisationskomponente entlang der gelben Pfeilrichtung dargestellt. Anhand des Phasenbildes ist gezeigt, dass das elektrische Polen keine Ausrichtung der Polarisation in der Ebene bewirkt. Es sind weiterhin viele kleine hell und dunkel gefärbte Bereiche zu erkennen. Die Amplitude ist im gepolten Bereich nicht verstärkt. Lateral wurde die Domänenstruktur folglich nur leicht beeinflusst.

Das elektrische Polen mit ± 10 V richtet folglich nur die vertikale Polarisationskomponente aus. In der Ebene ist die Polarisation nicht eindeutig orientiert. Die beiden Polarisationsrichtungen, die somit in den Kristallen vorherrschen, sind in Abb. 4.7f skizziert. Eine Möglichkeit, diese auch einheitlich zu orientieren, wird im Nachfolgenden diskutiert.

4.4. Laterales Polen durch elektrische Felder

Eine Möglichkeit der lateralen Polarisationsausrichtung besteht durch das Anlegen höherer Spannungen U_{DC} beim Scannen. Abbildung 4.8a zeigt das Höhenbild eines Probenbereiches, der mit einer Spannung von +30 V gepolt wurde. In Abb. 4.8b ist das dazugehörige vertikale PFM-Phasenbild dargestellt, in dem der Scan-Bereich beim Polen sowie die *Slow-Scan*-Richtung markiert sind. Durch das, aufgrund der hohen Spannung hervorgerufene, Streufeld wurde ein deutlich größerer Bereich gepolt. Der Phasenkontrast ist daher auch in einem deutlich sichtbaren Bereich außerhalb der gelben Markierung einheitlich dunkel.

Der laterale Anteil des inhomogenen Spitzen-Proben-Feldes ist bei hohen Spannungen groß genug, um die Polarisation auch in der Ebene auszurichten. Dies führt beim Scannen mit positiver Spitzenspannung zu einer Polarisationsausrichtung antiparallel zur *Slow-Scan*-Richtung, wie in Abb. 4.8c skizziert ist. Dieses Feld wird als *Tip-Trailing*-Feld bezeichnet [24, 98, 193, 194].

In Abb. 4.8d ist das, zu Abb. 4.8b gehörende, laterale Phasenbild gezeigt. Der Phasenkontrast ist vorrangig dunkel. Die Polarisation zeigt in der Ebene mehrheitlich entgegengesetzt zur *Slow-Scan*-Richtung nach links, ist jedoch aufgrund der nicht einheitlich dunklen Phase nicht vollständig ausgerichtet. Die laterale Polarisationskomponente ist beim *Tip-Trailing*-Feld durch das Anlegen der hohen Spannung immer fest mit der vertikalen Polarisationsausrichtung verbunden und lässt sich nicht unabhängig davon schalten. Zudem besteht durch die beim Polen entstehenden hohen Felder die Gefahr eines elektrischen Durchbruchs, in dessen

²Die Amplitudenverstärkungen weichen entweder deutlich von der IDS-Messung ab bzw. die Strukturen wirken verschmiert. Resonante Modi sollten generell nicht für quantitative Aussagen verwendet werden (siehe Abschn. 2.2.5).

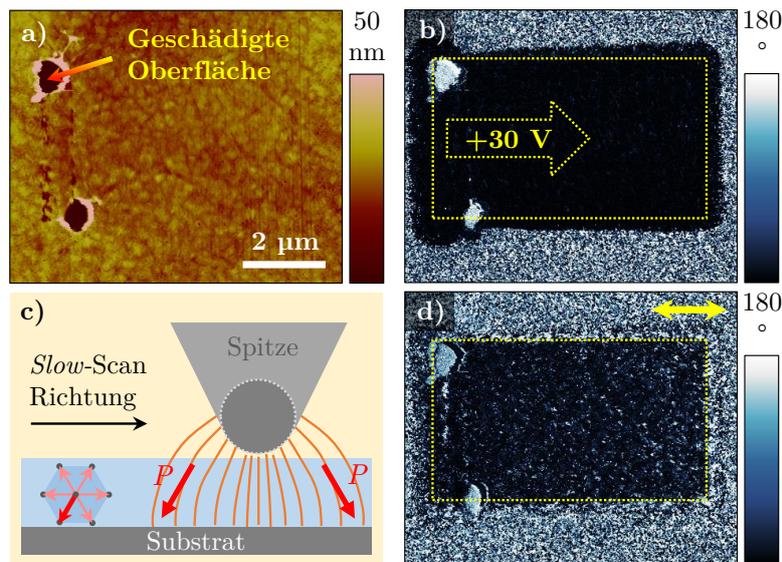


Abb. 4.8.: Elektrisches Polen mit lateraler Polarisationsrichtung durch das Tip-Trailing-Feld, a) Höhenbild, b) vertikales PFM-Phasenbild (off-resonant) – eingezeichnet sind der Polungsbereich und die Slow-Scan-Richtung beim Polen, c) Funktionsprinzip der Polarisationsausrichtung beim Tip-Trailing-Feld, d) zu a und b gehörendes laterales PFM-Phasenbild (off-resonant).

Folge hohe Schaltströme häufig zur Probenzerstörung führen (siehe Abb. 2.37a, Seite 43). Die beiden im Höhenbild in Abb. 4.8a erkennbaren Löcher sind durch die hohe Spitzenspannung hervorgerufen worden. Es wird also weiterhin eine lokal definierte und zerstörungsärmere Methode zur Polarisationsausrichtung in der Ebene benötigt.

5. Mechanisches Polen

Aus der Literatur sind verschiedene lokale, mittels Piezokraftmikroskopie durchgeführte, ferroelektrische Domänenuntersuchungen an PVDF- bzw. P[VDF-TrFE]-Dünnschicht- oder Faserproben bekannt, z. B. [13, 17–19]. Mit Ausnahme von P. Sharma et al. und Y.-Y. Choi et al. [15, 17] beziehen diese häufig jedoch keine lateralen Domänenstudien ein, obwohl die Materialien aufgrund ihrer Kristallstruktur auch einen lateralen Polarisationsanteil besitzen. Gezielte Untersuchungen zur Kontrolle und Modifikation der lateralen Polarisation sowie zum Schreiben komplexer Domänenmuster wurden in den bisherigen Veröffentlichungen nicht gefunden. Im folgenden Kapitel wird daher eine neue Methode zur lateralen Ausrichtung der Polarisation mithilfe einer AFM-Messspitze vorgestellt. Dieser Technik wurde der Name MECHANISCHES POLEN zugewiesen, in der ersten hierzu erfolgten Veröffentlichung noch MECHANISCHER SCAN genannt [25]. Zuerst wird das Phänomen des Mechanischen Polens veranschaulicht, anschließend der physikalische Mechanismus geklärt und zum Abschluss werden weitere Einflussgrößen diskutiert.

5.1. Das Phänomen

5.1.1. Ausrichtung der Polarisation und Erhöhung der piezoelektrischen Antwort in der Ebene

Das Durchführungsprinzip des Mechanischen Polens ist in Abb. 5.1 skizziert. Zuerst wird ein ausgewählter Probenbereich vertikal elektrisch (z. B. mit Spannungen von +10 V, blauer Bereich) gepolt. Anschließend wird die Messspitze im Kontakt-Modus (geerdet und ohne angelegte externe Spannung) mit einer erhöhten Kraft¹ über die Oberfläche (im Beispiel 180 nN) gescannt, d. h. sie fährt entsprechend Abschn. 2.2.1 jede Scan-Linie in der *Fast-Scan*-Richtung ab und bewegt sich senkrecht dazu in *Slow-Scan*-Richtung zeilenweise mit Linienabständen von rund 20 nm vorwärts. Der Linienabstand entspricht etwa dem Spitzenradius. Üblicherweise wird die *Fast-Scan*-Richtung als *x*-Richtung und die *Slow-Scan*-Richtung als *y*-Richtung definiert. Der Cantilever ist im Normalfall parallel zur *Slow-Scan*-Richtung orientiert, um eine verstärkte Probenschädigung – u. a. durch *Buckling*-Effekte – zu verhindern. Der mechanisch beanspruchte Bereich ist in Abb. 5.1a orange eingezeichnet.

Die, aus dem mechanischen Polungsscan resultierende, Topographie ist anhand eines Beispiels in Abb. 5.1b dargestellt. Der Bereich in der Bildmitte wurde durch die erhöhte Kraft leicht, im Vergleich zur Umgebung, aufgeraut und die *RMS*-Rauigkeit von 1,8 nm auf 2,0 nm erhöht. Das dazugehörige Linienprofil zeigt im mechanisch beanspruchten und orange markierten Bereich ebenfalls eine leichte Aufrauung der Mikrostruktur. Dieselbe Probenstelle wurde anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Das REM-Bild ist in Abb. 5.1c dargestellt.² Zur Orientierung ist eine charakteristische Stelle am Rand des mechanisch

¹Üblicherweise wird eine Kraft zwischen 100 nN und 300 nN angelegt.

²Die Probe wurde für die REM-Abbildung gekippt, um eine bessere Sensitivität für Höhenänderungen zu erreichen (vgl. Abschn. 2.3.1).

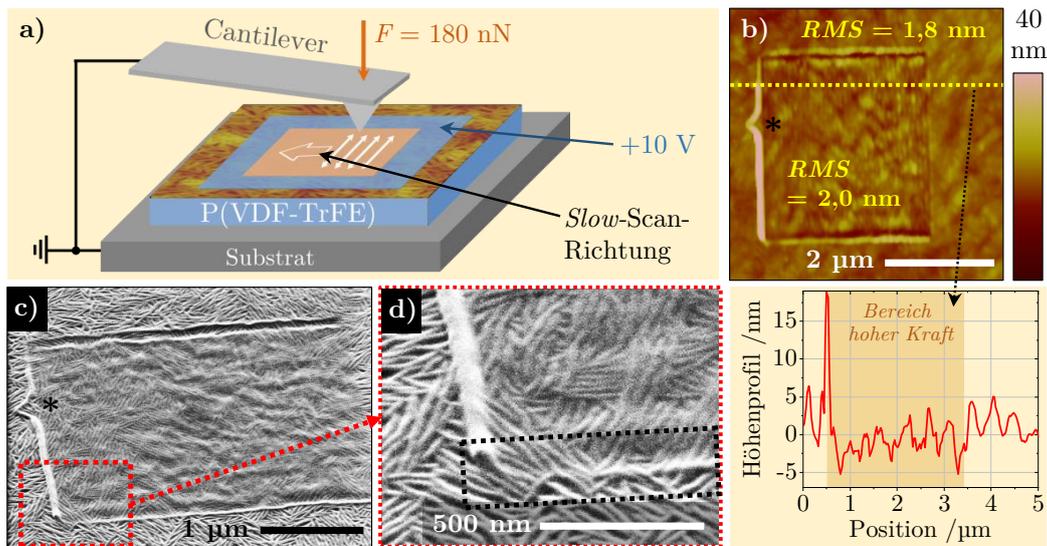


Abb. 5.1.: a) Prinzipskizze des Mechanischen Polens in einem elektrisch vorgepolten Bereich, b) AFM-Höhenbild und zugehöriges Linienprofil eines mechanisch gepolten Bereiches, c) zum Bildausschnitt in b gehörende REM-Aufnahme (aufgenommen von F. Syrowatka) der um 60° gekippten Probe, d) Vergrößerung des in c rot markierten Bereiches, der schwarze Stern in b und c zeigt dieselbe Probenstelle, Bilddaten aus [25].

gepolten Bereiches in den Abb. 5.1b und 5.1c mit einem schwarzen Stern gekennzeichnet. Der, in Abb. 5.1c rot markierte, Bereich wurde nochmals vergrößert und ist in Abb. 5.1d dargestellt. Die hellen Linien der REM-Abbildung entsprechen den Oberkanten der Lamellen, die sowohl im Umgebungsbereich als auch im mechanisch beanspruchten Bereich (in Abb. 5.1d rechts oben) sichtbar sind. Dort wirken sie im Vergleich zur Umgebung leicht verschwommen, was auf eine wenige Nanometer dicke, leicht modifizierte Oberflächenschicht hindeutet, die durch die hohe Kraftwechselwirkung entstanden ist. Im, in Abb. 5.1d schwarz markierten, Grenzbereich zwischen mechanisch gepoltem und Umgebungsbereich sind auch Lamellen vorhanden, die grenzübergreifend verlaufen. Dies bedeutet, dass das Mechanische Polen die kristalline Mikrostruktur der Proben mit Ausnahme einer nur wenige Nanometer dicken und modifizierten Oberflächenschicht nicht stört.

Abbildung 5.2 zeigt die Vektor-PFM-Aufnahme eines mechanisch gepolten Probenbereiches, der entsprechend Abb. 5.2b mit einer Spannung von +10 V elektrisch gepolt und mit einer Kraft von 150 nN mechanisch bearbeitet wurde. Das, zum Höhenbild (Abb. 5.2a) gehörende, vertikale Amplitudenbild (Abb. 5.2d) zeigt die, durch elektrisches Polen bekannte, Amplitudenerhöhung. Die Amplitude ist im mechanisch bearbeiteten Bereich leicht verringert.³ Das vertikale Phasenbild (Abb. 5.2g) zeigt demgegenüber keine Veränderung in diesem Bereich. Die Polarisation ist demnach weiterhin vertikal ausgerichtet und nur leicht gestört. Die Abb. 5.2e und Abb. 5.2f zeigen die lateralen PFM-Amplitudenbilder der Polarisationskomponenten in x -Richtung (P_x , entlang der *Fast-Scan-Richtung* beim Mechanischen Polen) und senkrecht dazu in y -Richtung (P_y , entlang der *Slow-Scan-Richtung*). Die, in den jeweiligen Bildern gemessenen bzw. detektierten, Polarisationsrichtungen in der Ebene sind immer anhand gelber Pfeile eingezeichnet. Die lateralen PFM-Phasenbilder sind in Abb. 5.2h und Abb. 5.2i

³Die Amplitudenverringerng ist wahrscheinlich auf die leicht modifizierte Oberflächenschicht zurückzuführen.

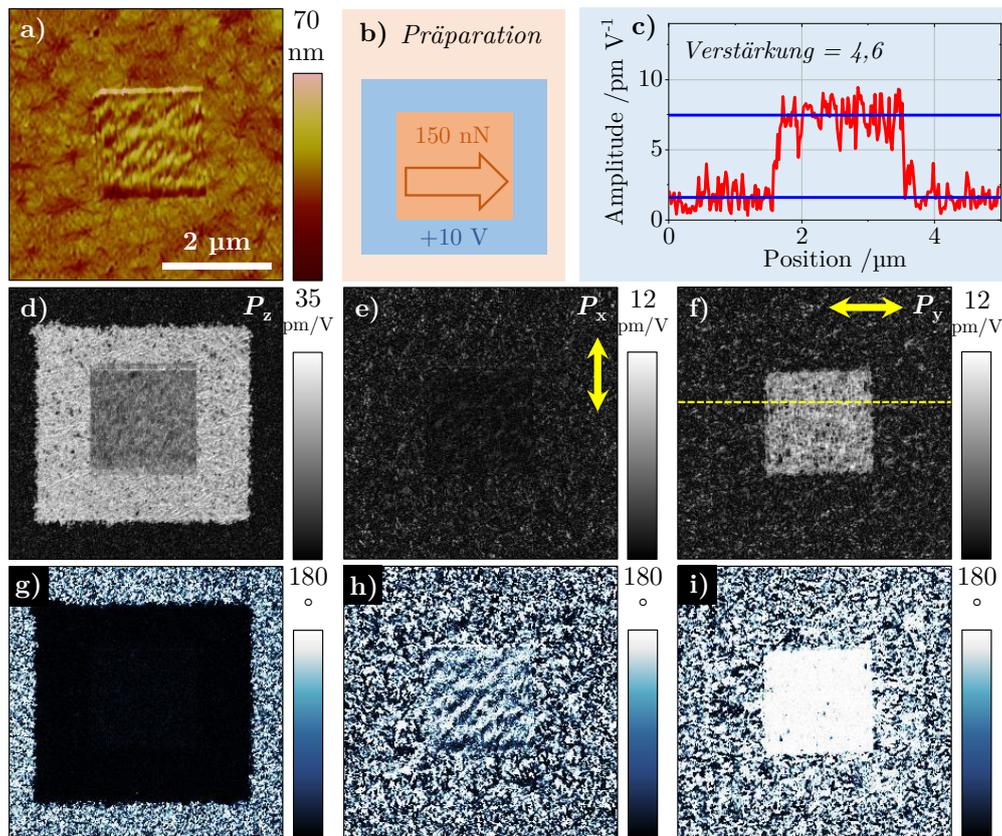


Abb. 5.2.: a) Höhenbild eines durch Mechanisches Polen bearbeiteten Probenbereiches, b) Skizze der Bearbeitungsprozedur, c) Linienprofil des in f markierten Probenbereiches, d) und g) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, e) und h) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild in P_x -Richtung (gelber Pfeil), f) und i) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild in P_y -Richtung (gelber Pfeil), alle PFM-Aufnahmen sind nicht-resonant gemessen.

dargestellt. In x -Richtung ist nahezu keine Veränderung des PFM-Signals zu erkennen. Die Amplitude im mechanisch beanspruchten Bereich ist etwas geringer als im Umgebungsbereich. Die Phase ist nicht einheitlich. Derselbe Bereich weist entlang der *Slow-Scan*-Richtung des mechanischen Polungsscans – y -Richtung – eine deutliche Amplitudenerhöhung auf und der Phasenkontrast ist einheitlich hell. Die P_y -Komponente ist im Rahmen der Auflösung von $\approx 20 - 40$ nm einheitlich ausgerichtet, also lateral gepolt.⁴ Die Grenzen dieses Bereiches sind sehr scharf und im Vergleich zum Polen mittels *Tip-Trailing*-Feld (siehe Abb. 4.8) sehr genau definiert. In Abb. 5.2c ist ein Linienprofil der Amplitude in P_y -Richtung (gelbe Linie in Abb. 5.2f) dargestellt. Anhand der, im gepolten und nicht gepolten Bereich angepassten, Geraden ist eine Amplitudenverstärkung um den Faktor 4,6 zu beobachten.

Die Ausrichtung der Polarisation in der Ebene erfolgt nur mittels mechanischer Einwirkung, weshalb dieser Methode der Name MECHANISCHES POLEN gegeben wurde. Es ist dabei nicht entscheidend, ob die Kraft beim Scannen durchgängig angelegt wird. Eine Polarisationsausrichtung in der Ebene ist ebenfalls zu beobachten, wenn die, zum Mechanischen Polen notwendige, Kraft nur in einer der beiden *Fast-Scan*-Richtungen wirkt – der

⁴Die Auflösung wird durch den Spitzenradius der verwendeten Messspitze bestimmt.

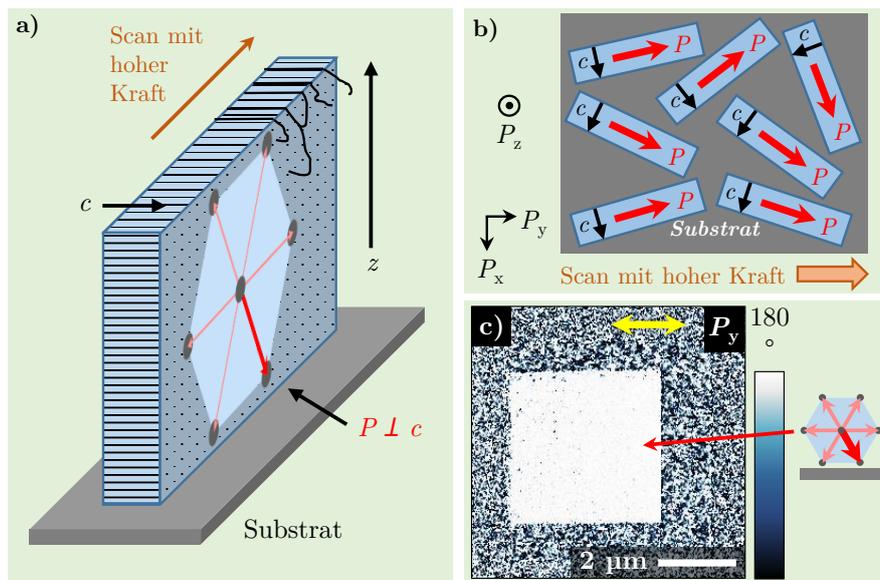


Abb. 5.3.: Polarisationsausrichtung nach dem Mechanischen Polen anhand der Skizzen aus Abb. 2.8: a) in einer einzelnen Lamelle, b) Draufsicht auf die lateralen Polarisationskomponenten in mehreren Lamellen, c) PFM-Phasenbild (off-resonant) eines mechanisch gepolten Bereiches.

Trace- oder der Retrace-Richtung. Hierzu ergänzend ist in Abb. F.9 (Seite 179) die Vektor-PFM-Aufnahme eines, analog zu Abb. 5.2 mechanisch gepolten, Bereiches dargestellt, in dem dieselbe Domänenstruktur entstanden ist, obwohl die Kraft beim Polungsscan nur in Trace-Richtung anlag. Die Polarisation der in Abb. 5.1 dargestellten Stelle ist durch die mechanische Beanspruchung ebenfalls entlang der P_y -Richtung ausgerichtet worden. Die zugehörigen lateralen PFM-Aufnahmen sind in Abb. F.10 (Seite 179) dargestellt.

Abhängig vom PFM-Modus sowie den verwendeten Cantilevern werden auch bei der lateralen Piezokraftmikroskopie unterschiedliche Bildqualitäten erreicht. Eine Übersicht der in Abb. 5.2 vorgestellten und mit verschiedenen Modi und Cantilevern gemessenen Stelle ist zur Demonstration in Abb. F.11 (Seite 180) gezeigt. Den besten PFM-Kontrast mit dem geringsten Rauschen bieten die, für vertikale Messungen ungeeigneten, weichen und langen Cantilever (z. B. HQ:CSC17/Pt). Für quantitative Auswertungen wurden daher nicht-resonante Messungen mit diesen Spitzen verwendet. Die geringsten Signale mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis wurden mit kurzer, harter Spitze sowie im IDS-Modus gemessen.⁵

Die Entstehung und somit das Verständnis des lateralen PFM-Signals ist im Vergleich zum vertikalen Kontrast komplexer. Zusätzlich zur Unordnung der Polarisation im Ausgangszustand muss die kristalline Unordnung der lamellaren Struktur in der Ebene berücksichtigt werden. Die vertikale Orientierung der Lamellen ist bekannt, in der Ebene sind die Lamellen jedoch zufällig ausgerichtet. Wie in Abb. 5.3a nochmals dargestellt ist, zeigt die laterale Polarisationskomponente immer entlang der jeweiligen Lamellenkante, sodass auch die Ausrichtung der Polarisation immer entlang dieser Richtung erfolgt. Jede Lamelle trägt, sofern sie nicht unmittelbar parallel oder senkrecht zum Cantilever orientiert ist, je einen Anteil

⁵Mittels *interferometric displacement sensor* kann das laterale Signal nicht direkt gemessen werden, sondern wird aus zwei Bildern mit unterschiedlicher Position des Interferometers auf der Cantileverrückseite errechnet. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses sind noch weitere Optimierungen nötig.

zum P_x - und zum P_y -Signal bei. Die Polarisationsausrichtung beim Mechanischen Polen entlang der *Slow-Scan*-Richtung führt dazu, dass die Polarisation jeder Lamelle so orientiert wird, dass deren P_y -Komponente einheitlich ausgerichtet ist (siehe Abb. 5.3b). Die mittlere Polarisation eines größeren Probenbereiches zeigt so entlang der y -Richtung. Die Summe aller Dipole unter der Messspitze umfasst zumeist Beiträge mehrerer Lamellen und führt zu einer Verstärkung der piezoelektrischen Antwort entlang dieser Richtung, in deren Folge ein einheitlicher Phasenkontrast entlang P_y (wie in Abb. 5.3c) gemessen wird. In x -Richtung ist das Signal gesenkt, da sich die mittlere Polarisation über mehrere Lamellen auslöscht (siehe Abb. 5.2e). Es ist zu bemerken, dass die Orientierung der mittleren Polarisation, insbesondere im x -Signal, von der Orientierung der Lamellen in der Schichtebene abhängt. Für die Betrachtungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine zufällige Anordnung der Lamellen vorausgesetzt (siehe Abb. 5.3b). Bei einheitlicher Lamellenorientierung würde auch eine Signalverstärkung entlang der P_x -Komponente auftreten. Die resultierende Polarisationsausrichtung wird im Nachfolgenden immer im hexagonalen Kristallmodell anhand der ausgerichteten P_y -Komponente der Lamellen – wie beispielsweise in Abb. 5.3c skizziert – dargestellt. Wie bereits bemerkt, muss dabei jedoch beachtet werden, dass die kristalline Orientierung jeder Lamelle unterschiedlich ist.

Aus dem Linienprofil in Abb. 5.2c kann für den mechanisch gepolten Bereich eine Amplitude entlang der P_y -Richtung von 7,5 – 8,0 pm/V abgelesen werden. Dieser Wert ist anhand mehrerer Messungen bestätigt und durch Vergleich der piezoelektrischen Antworten mit dem lateralen LiNbO₃-Testobjekt verifiziert worden (siehe z. B. Abb. 2.30). Er wird fortan als Betrag der effektiven piezoelektrischen Konstante d_{eff} für das laterale PFM-Signal in den vorgestellten P[VDF-TrFE]-Proben verwendet. Wie bereits in Abschn. 2.2.5 diskutiert, tragen verschiedene piezoelektrische Koeffizienten, z. B. d_{15} , d_{31} und d_{33} , in unbekanntem Maß zur Signalentstehung bei, was u. a. durch die unterschiedlich zum Cantilever orientierten und zur piezoelektrischen Antwort beitragenden Lamellen sowie durch die zur Oberfläche um 30° geneigte Polarisationsrichtung (siehe Abb. 5.3a) begründet ist. Eine Aufschlüsselung der einzelnen Anteile der piezoelektrischen Koeffizienten ist daher nicht sinnvoll. Zu bemerken ist jedoch, dass der effektive Koeffizient betragsmäßig kleiner als die meisten Einzelkoeffizienten, z. B. zu $|d_{15}| \approx 31$ pm/V, ist [3] (siehe Tab. 2.2, Seite 15).

5.1.2. Bestimmung der Polarisationsrichtung und des Vorzeichens der effektiven lateralen piezoelektrischen Konstante

Zur Bestimmung der, durch Mechanisches Polen entstehenden, P_y -Polarisationsrichtung wird die PFM-Phase des gepolten Bereiches (z. B. heller Kontrast in Abb. 5.2i) mit dem PFM-Signal des lateral gepolten Lithiumniobat-Testobjekts verglichen. Das laterale PFM-Phasenbild zweier entgegengesetzter LiNbO₃-Domänen ist für den Vergleich mit P[VDF-TrFE] in Abb. 5.4c dargestellt. Nach links zeigende Domänen erscheinen hell, nach rechts zeigende Domänen besitzen einen dunklen Farbkontrast.

Der in Abb. 5.4b gezeigte Bereich einer P[VDF-TrFE]-Schicht wurde zunächst mit einer hohen Spannung von +25 V elektrisch mit der *Slow-Scan*-Richtung von links nach rechts gepolt (siehe Skizze in Abb. 5.4a). Das vertikale PFM-Phasenbild in Abb. 5.4d weist einen einheitlich dunklen Farbkontrast auf. Die Polarisation zeigt nach unten. Aufgrund des *Tip-Trailing*-Feldes ist auch die laterale Polarisationskomponente der Schicht ausgerichtet worden. Entsprechend der Einführung in Abschn. 4.4 zeigt die laterale Polarisation beim Polen nach links, antiparallel zur *Slow-Scan*-Richtung. Im lateralen PFM-Phasenbild in Abb. 5.4e ergibt

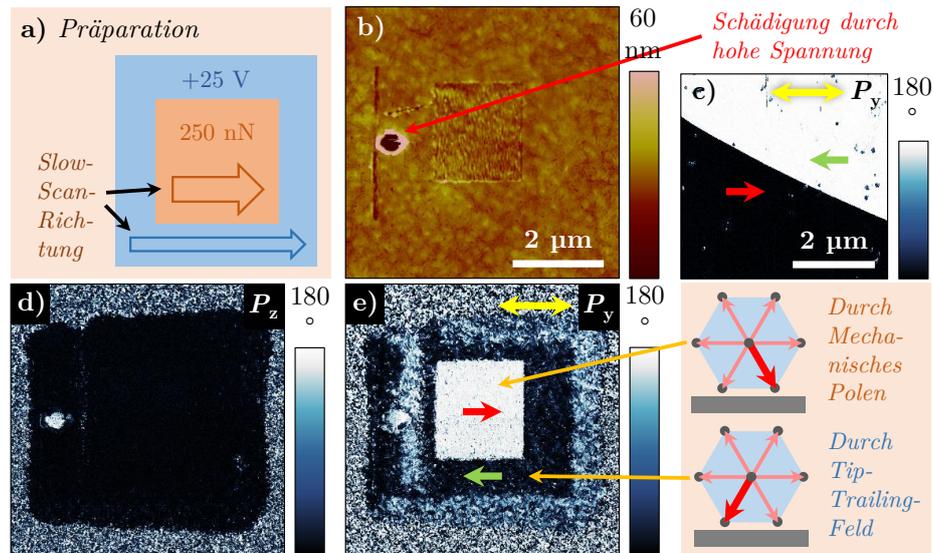


Abb. 5.4.: Bestimmung der resultierenden Polarisationsrichtung des Mechanischen Polens mittels Tip-Trailing-Feld, a) Skizzierte Präparation, b) AFM-Höhenbild des untersuchten P[VDF-TrFE]-Probenbereiches, c) PFM-Phasenbild der lateralen LiNbO₃-Testprobe analog Abb. 2.30, d) und e) vertikales und laterales PFM-Phasenbild des zu b) gehörenden Probenbereiches, eingezeichnet sind die lateralen Polarisationsrichtungen sowie die resultierenden Polarisationsvektoren im Kristall (PFM-Bilder off-resonant).

dies einen dunklen Farbkontrast – entgegengesetzt zum LiNbO₃-Testobjekt, das eine auf d_{33} basierende laterale piezoelektrische Konstante von +7 pm/V besitzt. Hiermit ist zunächst bewiesen, dass die effektive laterale piezoelektrische Konstante der P[VDF-TrFE]-Schichten negativ ist und entsprechend den Erkenntnissen aus dem vorherigen Abschn. 5.1.1

$$d_{\text{eff}} = -7,5 \dots -8,0 \text{ pm/V} \quad (5.1)$$

beträgt. Der Farbkontrast mit negativer piezoelektrischer Antwort ist in den getroffenen Farbkonventionen in Tab. C.2 (Seite 154) bereits berücksichtigt. Somit dient die Tabelle für den Vergleich der PFM-Bilder von P[VDF-TrFE].

Um nun die, aus dem Mechanischen Polen resultierende, Polarisationsrichtung zu prüfen, wurde der, mittels *Tip-Trailing*-Feld gepolte, Probenbereich zusätzlich mechanisch mit einer *Slow-Scan*-Richtung von links nach rechts und einer Kraft von 250 nN (siehe Abb. 5.4a) beansprucht. Die Oberfläche des mechanisch gepolten Probenbereiches in der Bildmitte von Abb. 5.4b ist leicht aufgeraut worden. Die Linie und das Loch im linken Bildbereich entstanden durch Probenschädigung infolge des Anlegens der hohen elektrischen Spannung zur Nutzung des *Tip-Trailing*-Feldes. Der infolge des Mechanischen Polens orientierte Bereich weist im lateralen Phasenbild entlang der P_y -Komponente (Abb. 5.4e) einen hellen Farbkontrast auf, was ein Beleg dafür ist, dass der Bereich in der Ebene parallel zur *Slow-Scan*-Richtung nach rechts gepolt wurde. Die Polarisationsvektoren der Lamellen zeigen infolge des Mechanischen Polens nach unten rechts (siehe Markierungen an Abb. 5.4e). Dieses Verhalten wurde mehrfach überprüft.

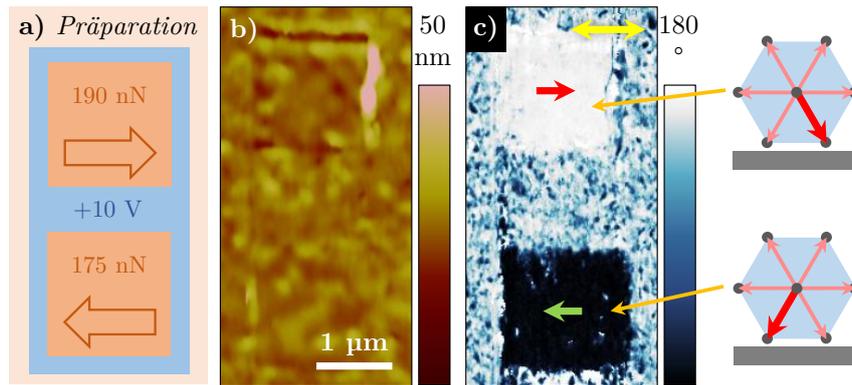


Abb. 5.5.: Einfluss der *Slow-Scan-Richtung* auf die *Polarisationsausrichtung* in der Ebene, a) *Prinzip-skizze des Experiments*, b) *AFM-Höhenbild*, c) *laterales PFM-Phasenbild (DART) mit resultierenden Polarisationsrichtungen*, Messdaten aus [25].

5.1.3. Manipulation der lateralen Polarisationsrichtungen

Die im vorherigen Abschnitt 5.1.2 beschriebene Beobachtung zur Polarisationsrichtung lässt den Schluss zu, dass die resultierende Polarisation in der Ebene von der *Slow-Scan-Richtung* des Mechanischen Polens abhängt. Um dies zu überprüfen, wurde ein definierter Probenbereich entsprechend Abb. 5.5a mit +10 V elektrisch gepolt. In diesem Bereich wurden zwei mechanische Polungsscans mit entgegengesetzter *Slow-Scan-Richtung* durchgeführt. Beim oberen Scan war die *Slow-Scan-Richtung* analog Abb. 5.4 von links nach rechts orientiert, womit dieser Bereich im lateralen PFM-Phasenbild in Abb. 5.5c hell erscheint und die Polarisation im Kristallmodell folglich nach unten rechts zeigt. Im zweiten, darunter befindlichen, Bereich war die *Slow-Scan-Richtung* entgegengesetzt dazu von rechts nach links orientiert. Im Phasenbild in Abb. 5.5c erscheint dieser Bereich dunkel. Die Polarisation zeigt somit nach unten links – parallel zur *Slow-Scan-Richtung* des mechanischen Polungsscans. Zusammenfassend besteht somit eine Abhängigkeit der resultierenden lateralen Polarisationskomponente von der *Slow-Scan-Richtung*. Zur sprachlichen Vereinfachung bezieht sich die Richtungsangabe „von links nach rechts“ bzw. „von rechts nach links“ im Folgenden immer auf die *Slow-Scan-Richtung* des mechanischen Polungsscans, sofern dies nicht anders angegeben ist.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die, beim Mechanischen Polen in der Ebene ausgerichtete, Polarisationskomponente von der elektrischen Vorpolung abhängig ist. Zum Beweis zeigt Abb. 5.6 einen Probenbereich, der entsprechend Abb. 5.6a links mit -10 V und rechts mit $+10$ V vorgepolt wurde. Es sei daran erinnert, dass sich die angegebene Spannung immer auf die Messspitze bezieht. Durch das vertikale Phasenbild in Abb. 5.6d wird die entgegengesetzte vertikale Polung beider Bereiche bestätigt. Der linke Bereich weist einen hellen und der rechte Bereich einen dunklen Phasenkontrast auf.

In den elektrisch gepolten Flächen wurden jeweils zwei Bereiche mit entgegengesetzter *Slow-Scan-Richtung* mechanisch gepolt. Die beiden oberen Bereiche wurden von rechts nach links und die beiden unteren Bereiche von links nach rechts gescannt. Die vier so entstandenen Flächen sind im Höhenbild in Abb. 5.6b sowie im lateralen PFM-Phasenbild (Abb. 5.6d) sichtbar. Die beiden rechten Vierecke, im Bereich der positiven Vorpolung, weisen denselben Farbkontrast wie die Flächen in Abb. 5.5c auf. Die laterale Polarisation ist parallel zur *Slow-Scan-Richtung* des mechanischen Polungsscans orientiert. Die beiden linken, elektrisch

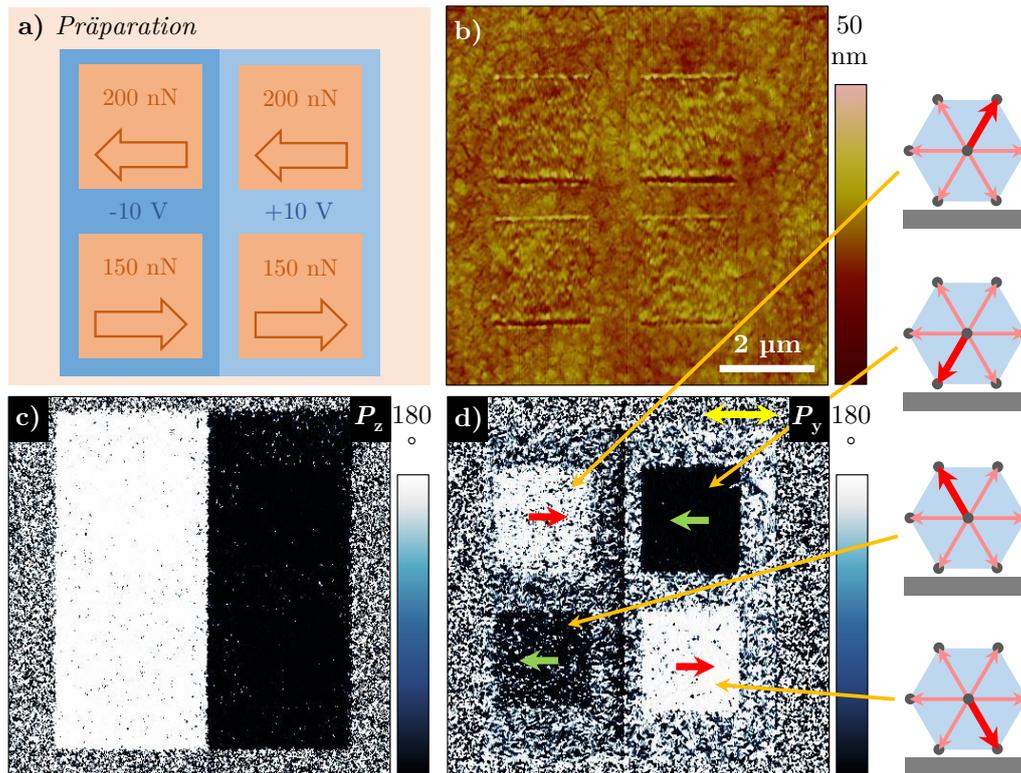


Abb. 5.6.: Einfluss der vertikalen Vorpholung auf die Polarisation in der Ebene, a) Prinzipskizze des Experiments, b) AFM-Höhenbild, c) vertikales PFM-Phasenbild (off-resonant), d) laterales PFM-Phasenbild (resonant) mit resultierenden Polarisationsrichtungen.

negativ vorgepolten Bereiche zeigen hingegen einen umgekehrten Farbkontrast. Der obere Bereich erscheint hell, die laterale Polarisation zeigt folglich nach rechts. Im unteren, dunkel gefärbten Bereich zeigt die Polarisation nach links. Das Mechanische Polen führt für negative Vorpologungen demnach zu einer, der *Slow-Scan*-Richtung antiparallelen, Ausrichtung der lateralen Polarisationskomponente. Ergänzend sei erwähnt, dass sich Bereiche mit negativer Vorpholung zumeist schwerer mechanisch ausrichten lassen. Der Phasenkontrast der beiden linken Bereiche ist im Vergleich zu den beiden rechten Bereichen nicht gänzlich einheitlich. Der Grund hierfür ist noch nicht bekannt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Die, in Abb. 5.6 mittels Vorpholung und *Slow-Scan*-Richtung beim Mechanischen Polen erzielten, Polarisationsrichtungen der vier Bereiche entsprechen dabei allen vier, in den P[VDF-TrFE]-Schichten beobachteten, Orientierungen der Einheitszelle, den $(\bar{1}10)$ -Orientierungen. Entsprechend der Diskussion in Kap. 3.2 wurden die beiden Orientierungen mit der rein lateralen Polarisation (die (200) -Orientierungen) im Material nicht beobachtet, womit alle möglichen Polarisationsrichtungen bzw. Lagen der Einheitszellen durch Kombination aus elektrischem und Mechanischem Polen herstellbar sind. Die vier Richtungen sind übersichtlich in Abb. 5.7 wiedergegeben und die Möglichkeiten der Herstellung sind in Tab. 5.1 zusammengetragen. Es sei nochmals erwähnt, dass das gemessene Amplitudensignal aus mehreren, aus den Beiträgen mehrerer unterschiedlich orientierter Lamellen unterhalb der Messspitze ermittelt wird. Die mittlere Polarisation aller Lamellen zeigt in P_y -Richtung. In jeder einzelnen Lamelle zeigt der Polarisationsvektor entlang der Lamellenkante (siehe Abb. 5.3b).

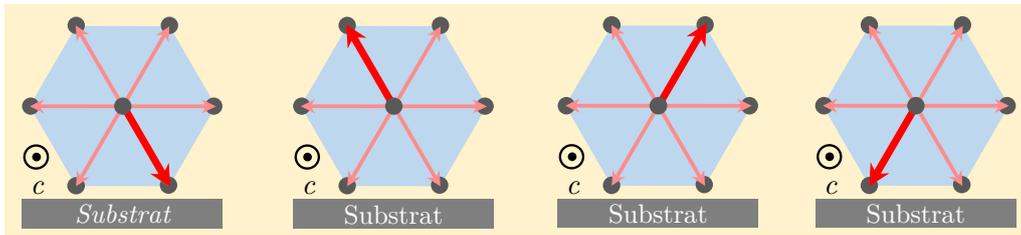


Abb. 5.7.: Mögliche Polarisationsrichtungen der vorliegenden P[VDF-TrFE]-Kristalle, die durch Mechanisches Polen erzeugt werden können.

Elektrische Vorpolarung	Vertikale Polarisation vor mechanischem Polen	Laterale Polarisation nach mechanischem Polen
positiv (+) $U_{\text{DC,Spitze}} > 0$	nach unten (\downarrow) zum Substrat gerichtet	parallel (\Rightarrow) zur <i>Slow-Scan</i> -Richtung
negativ (-) $U_{\text{DC,Spitze}} < 0$	nach oben (\uparrow) vom Substrat gerichtet	antiparallel (\Leftarrow) zur <i>Slow-Scan</i> -Richtung

Tab. 5.1.: Zusammenfassung der aus dem Mechanisches Polen resultierenden Polarisationsrichtungen in Abhängigkeit von der elektrischen Vorpolarung.

Die, anhand von Abb. 5.6 beobachtete, Abhängigkeit der mechanischen Polarisationsausrichtung von der elektrischen Vorpolarung zeigt zudem, dass eine einheitliche vertikale Orientierung der Polarisation für eine einheitliche laterale Polarisation notwendig ist. Eine nicht vertikal gepolte Probe mit vielen unterschiedlich polarisierten Bereichen führt in der Ebene ebenfalls zu vielen kleinen Domänen und folglich zu keiner einheitlichen Orientierung.⁶

5.1.4. Erzeugung scharf definierter Domänenwände mit verschiedenen Winkeln und Mechanisches Schreiben

Die Möglichkeit, durch das elektrische und Mechanische Polen verschiedene Domänenorientierungen zu erzielen, erlaubt auch die Erzeugung beliebiger Domänenwände zwischen den unterschiedlich orientierten Bereichen. Jede einzelne Lamelle entlang des betreffenden Bereiches bildet dabei ihre eigene Domänenwand aus. Zur Erzeugung von 180° -Domänenwänden zwischen zwei Domänen muss die P[VDF-TrFE]-Schicht mit zwei entgegengesetzten Spannungen vorgepolt werden. Abbildung 5.8 zeigt einen ausgewählten Probenbereich, der entsprechend Abb. 5.8a mit zwei Vierecken ineinander (+10 V und -10 V) elektrisch vorgepolt wurde. Die einheitliche Orientierung der vertikalen Polarisationskomponente ist anhand des vertikalen PFM-Phasenbildes in Abb. 5.8c bewiesen. Im äußeren, dunklen Bereich zeigt die Polarisation nach unten und im inneren, hellen Bereich nach oben. Im Anschluss an das elektrische Polen wurde ein mechanischer Polungsscan mit einer Kraft von 130 nN über den gesamten Bereich durchgeführt. Das resultierende Höhenbild ist in Abb. 5.8b dargestellt. Die Bereiche mit angelegter Spannung sind im Höhenbild markiert und komplett vom mechanisch beanspruchten Gebiet überlappt worden. Sie zeigen nach dem Mechanischen Polen analog dem vertikalen

⁶Ausnahmen bilden hier Bereiche mit einer leichten vertikalen Vorzugsorientierung, die in der vertikalen PFM-Phase einen einheitlichen Kontrast aufweisen. Diese Bereiche führen zwar häufig zu einer nahezu einheitlichen lateralen PFM-Phase, die Amplitude ist hierbei jedoch nicht erhöht.

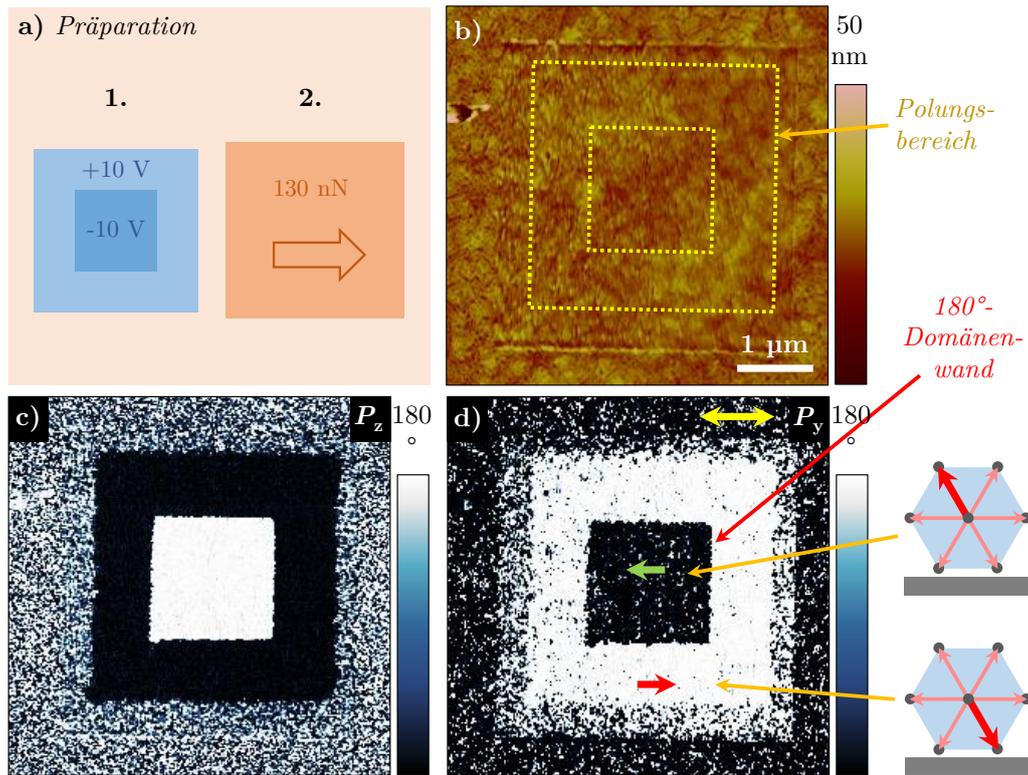


Abb. 5.8.: Erzeugung von 180° -Domänenwänden, a) Prinzipskizze des Experiments, b) AFM-Höhenbild, c) vertikales PFM-Phasenbild, d) laterales PFM-Phasenbild mit resultierenden Polarisationsrichtungen (beide resonant).

PFM-Signal auch im lateralen PFM-Phasenbild in Abb. 5.8d einen entgegengesetzten Kontrast, womit die Polarisation zusammengesetzt aus vertikaler und lateraler Information im inneren Bereich nach links oben und im äußeren Bereich nach rechts unten orientiert ist. Dementsprechend besteht zwischen beiden Bereichen eine 180° -Domänenwand. Zusätzlich zur Wand sind die Polarisationsrichtungen anhand der Kristallmodelle in Abb. 5.8d eingezeichnet. Der Verlauf der 180° -Domänenwand ist durch die elektrische Vorpolung vorgegeben worden.

Das Mechanische Polen ist ein reversibler Prozess. Ein Bereich kann mehrfach mechanisch beansprucht werden, um die Polarisation in der Ebene neu zu orientieren. Für die mechanische Manipulation der lokalen Polarisation in Domänenmustern wird im Folgenden auch der Begriff MECHANISCHES SCHREIBEN verwendet. Ein Beispiel für Mechanisches Schreiben ist in Abb. 5.9 anhand der Erstellung einer Domänenstruktur mit 60° -Domänenwänden dargestellt. Wie in Abb. 5.9a skizziert, ist ein ausgewählter Probenbereich mit $+10$ V vorgepolt worden. Anschließend wurden ineinander zwei mechanische Polungsscans mit umgekehrter *Slow-Scan*-Richtung durchgeführt, der äußere von links nach rechts und der innere anschließend von rechts nach links. Die beiden Bereiche sind im Höhenbild in Abb. 5.9b markiert. In Abb. 5.9c ist das dazugehörige, einheitlich dunkel gefärbte, vertikale PFM-Phasenbild gezeigt. Die vertikale Polarisation zeigt nach unten und wurde durch das Mechanische Polen nicht gestört. Im lateralen PFM-Phasenbild in Abb. 5.9d besitzen die Bereiche jedoch einen entgegengesetzten Farbkontrast. Der, im ersten Polungsscan erzielte, dunkle Farbkontrast – also eine nach links gerichtete Polarisation – wurde durch die zweite mechanische Beeinflussung im Bildinneren

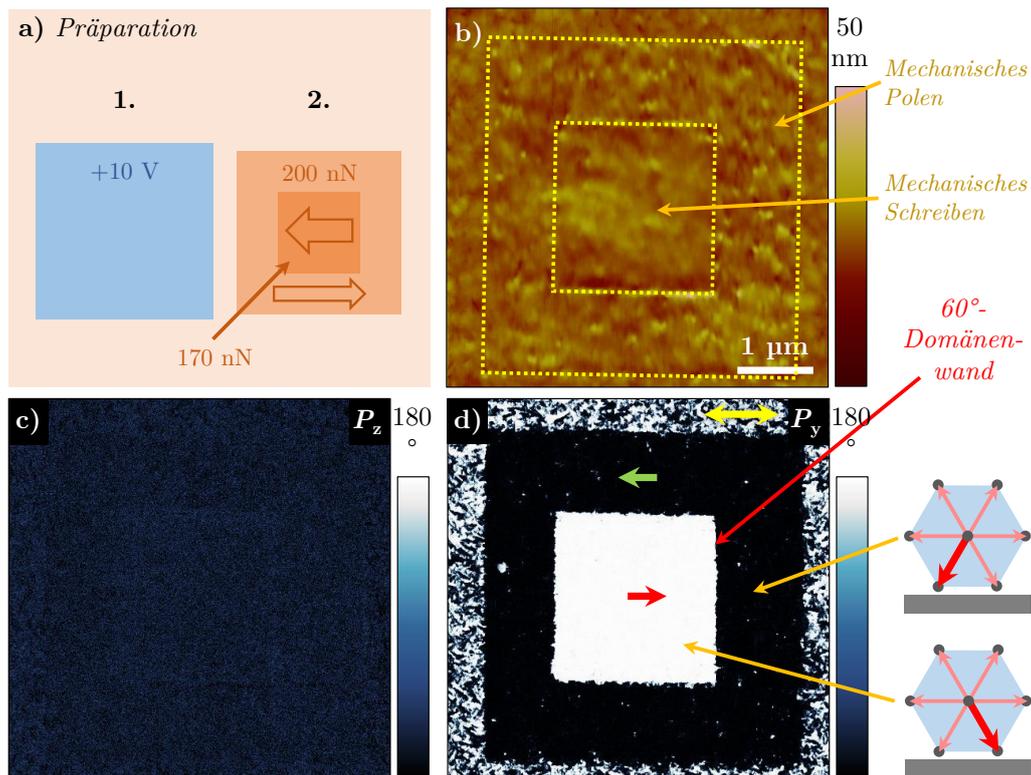


Abb. 5.9.: Erzeugung von 60° -Domänenwänden, a) Prinzipskizze des Experiments mit mehrfachem Mechanischen Polen – Mechanisches Schreiben genannt, b) AFM-Höhenbild, c) vertikales PFM-Phasenbild, d) laterales PFM-Phasenbild mit resultierenden Polarisationsrichtungen (beide resonant).

in einen hellen Farbkontrast umgewandelt. Die laterale Polarisationskomponente wurde von links nach rechts gedreht.⁷ Dementsprechend besteht zwischen beiden Bereichen nun eine 60° -Domänenwand. Sie kann anhand der in Abb. 5.9d markierten Kristallmodelle nachvollzogen werden.

Diese Domänenwand wird im Folgenden bezüglich ihrer Schärfe, ihrer Rauigkeit und ihres Verlaufes zum mechanischen Polungsbereich untersucht. Dazu ist in Abb. 5.10a das, zum lateralen Phasenbild in Abb. 5.9d gehörende, Amplitudenbild dargestellt. Die *Fast*- und *Slow*-Scan-Richtungen vom Mechanischen Schreiben des inneren Bereiches sind eingezeichnet. Zur Erhöhung der Auflösung wurden die Bilder mit einer sehr scharfen Platin-beschichteten Messspitze⁸ mit einem Spitzenradius kleiner als 20 nm und einem Pixelabstand von 10 nm aufgenommen. Die entstandenen lateralen Domänenwände sind sehr scharf definiert. Sie besitzen eine mittlere Halbwertsbreite von ≈ 25 nm, was nur geringfügig größer als die verwendete Messspitze und vergleichbar mit der Lamellenbreite ist.

Zwei Bereiche entlang der Domänenwand sind in Abb. 5.10a markiert. Bereich **1** zeigt die Domänenwand parallel zur *Fast*-Scan-Richtung des mechanischen Polungsscans. Bereich **2** liegt senkrecht dazu und zeigt die Domänenwand parallel zur *Slow*-Scan-Richtung – den Bereich, wo sich die *Fast*-Scan-Bewegung der Spitze umkehrt. In den Diagrammen in Abb. 5.10b und 5.10c sind die Abweichungen der entstandenen Domänenwand von der theoretischen

⁷Die vertikale Polarisationskomponente wurde dabei nicht beeinflusst.

⁸Es wurden Cantilever vom Typ HQ:DPER-XSC11 (μ MASCH) verwendet.

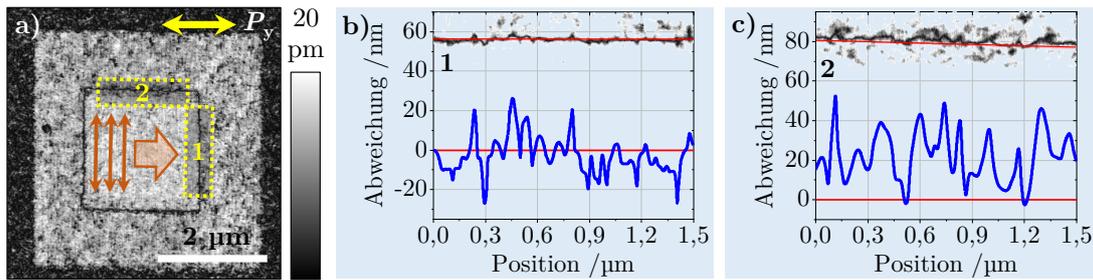


Abb. 5.10.: Betrachtung der Rauigkeit der 60° -Domänenwände – a) zu Abb. 5.9 gehörendes laterales PFM-Amplitudenbild (off-resonant), eingezeichnet sind Fast- und Slow-Scan-Richtung des Mechanischen Schreibens sowie zwei Bereiche, deren Domänenwände näher analysiert wurden, b) und c) Abweichung der Domänenwand in Abhängigkeit vom eingestellten Fahrweg der Messspitze beim Mechanischen Polen für die Bereiche 1 und 2 von der Domänenwandposition (rote Linie: Grenze der jeweils eingestellten Lage der Domänenwand – der Grenze des Scan-Bereiches).

Position der Messspitze am Rand des mechanisch beanspruchten Bereiches (rote Linie) dargestellt. Die roten Referenzlinien wurden anhand der, sich an den Rändern der mechanisch beanspruchten Bereiche ergebenden, Topographieänderungen (siehe Markierung in Abb. 5.9b) ermittelt und sind mit den, zum Zeitpunkt des Schreibens getroffenen, Bildpositionen abgeglichen.⁹ Die Domänenwände sind im jeweils oben in den Diagrammen und zusammen mit der Referenzlinie eingezeichnet.

Im Bereich 1 weicht die Domänenwand entlang der *Fast-Scan*-Bewegung der Messspitze nur maximal $\approx \pm 20$ nm von der äußersten Spitzenposition ab, was dem Radius der zum Polen verwendeten AFM-Messspitze und der Größenordnung der Lamellendicke entspricht. Die Rauigkeit ist vermutlich auf die Lage der kristallinen Lamellen entlang der Domänenwand zurückzuführen. In Bereich 2 (Diagramm in Abb. 5.10c) beträgt die Abweichung der Domänenwand von der äußersten Spitzenposition im Mittel rund 20 ± 20 nm und ist somit etwas größer. So fällt auch die mechanisch geschriebene Domäne in diese Richtung etwas größer aus. Die Abweichung lässt sich mit der Bewegung der Messspitze beim mechanischen Scan begründen. Diese kann durch Torsion bzw. *Buckling* von der eigentlichen Cantileverposition abweichen.¹⁰ Der Cantilever bewegt sich nicht entlang der roten Linie, sondern trifft nur zur Umkehr der *Fast-Scan*-Richtung von *Trace* auf *Retrace* darauf (siehe Linien in Abb. 5.10a), wodurch sich lokale Abweichungen der realen und eingestellten Spitzenposition ergeben. Es ist zu bemerken, dass die Genauigkeit der Domänenwand trotzdem im Bereich der Spitzengröße liegt. Die Ortsgenauigkeit des Mechanischen Polens ist somit viel größer als beim Polen mittels *Tip-Trailing*-Feld (vgl. z.B, große Streufelder in Abb. 5.4) und liegt im Bereich der, durch die Messspitze erreichbaren, Auflösung bzw. der Mikrostruktur der Lamellen (Lamellendicke). Mittels Mechanischem Polen können folglich auch komplexe, fein aufgelöste Domänenstrukturen in der Ebene geschrieben werden.

Ergänzend sei bemerkt, dass auch die Herstellung von 120° -Domänenwänden möglich ist. Dies wird nach Einführung in Kapitel 6 diskutiert.

⁹Dieser Bereich wurde mit dem **NTEGRA Aura** mechanisch gepolt. Da das Gerät sehr driftarm ist, stimmen die eingestellten Bereiche mit der tatsächlichen Cantileverbewegung überein.

¹⁰Dies ist abhängig von der Orientierung des Cantilevers zur Scan-Richtung. In Fall von Bereich 2 ist der Cantilever parallel zur Domänenwand orientiert. Die Umkehr der *Fast-Scan*-Bewegung führt somit insbesondere bei weichen Federbalken zu einer Torsion des Cantilevers.

5.1.5. Erzeugung komplexer Domänenmuster

Mittels Variation der elektrischen Vorpolung und der *Slow-Scan*-Richtung des mechanischen Polungsscans können mit der Genauigkeit der AFM-Spitze ferroelektrische Domänenstrukturierungen an P[VDF-TrFE]-Dünnschichten vorgenommen werden.

5.1.5.1. Komplexe Muster durch elektrische Vorpolung

Als erste Domänenstruktur wird in Abb. 5.11 eine klaviertastenähnliche Formation – bestehend aus mehreren, mit +10 V und –10 V nebeneinander geschriebenen, Vierecken – betrachtet. Abbildung 5.11a zeigt das Höhenbild Probestelle nach dem elektrischen Polen sowie die vertikalen und lateralen PFM-Amplituden- und Phasenbilder. Die Polarisationskomponente P_z ist entsprechend der hellen und dunklen Kontraste im vertikalen Phasenbild abwechselnd nach oben und unten ausgerichtet (starke Amplitudenerhöhung). Im lateralem PFM ist keine Amplitudenerhöhung sichtbar. Das laterale Phasenbild zeigt keinen einheitlichen Kontrast, sodass in der Ebene eine Multidomänenstruktur vorhanden ist – visualisiert anhand der, in den Kristallmodellen eingezeichneten, Polarisationsrichtungen.¹¹

Die vertikale Domänenstruktur wurde anschließend durch einen mechanischen Polungsscan mit einer Kraft von 150 nN von links nach rechts auf die laterale Polarisationskomponente übertragen. Abbildung 5.11b zeigt die, zu Abb. 5.11a identische, Probenstelle nach dem Scan mit hoher Kraft. Die vertikale PFM-Amplitude ist im elektrisch vorgepolten Bereich unverändert erhöht. Die Probe ist weiterhin vollständig vertikal ausgerichtet. Die laterale PFM-Amplitude in P_y -Richtung ist im Bereich der elektrischen Vorpolung nunmehr deutlich vergrößert worden und die laterale PFM-Phase zeigt im Gegensatz zu Abb. 5.11a in den einzelnen Bereichen einen hellen oder dunklen Kontrast. Die Polarisation wurde entsprechend den eingezeichneten Polarisationsrichtungen einheitlich ausgerichtet. Zwischen jedem Viereck bestehen 180°-Domänenwände. Die vollständige Vektor-PFM-Messung mit den lateralen PFM-Aufnahmen in P_x -Richtung ist ergänzend in Abb. F.12 (Seite 181) dargestellt. Aus dieser wird ersichtlich, dass die Polarisationskomponente entlang der *Fast-Scan*-Richtung nicht durch das Mechanische Polen beeinflusst wird. Lediglich die 180°-Domänenwände zeigen ein signifikantes Signal in P_x -Richtung. Lediglich als Nebenerscheinung zu erwähnen, ist die, in Abb. 5.11b sichtbare, leichte Beeinflussung des vertikalen und lateralen Phasenkontrastes im mechanisch beanspruchten, aber nicht elektrisch vorgepolten Bereich.¹²

Ein weiteres anschauliches Beispiel für die Übertragung einer komplexeren Domänenstruktur vom vertikalen in den lateralen Polarisationsanteil ist das Stadtwappen von Halle (Saale). Dieses wurde in einem, anhand des Höhenbildes in Abb. 5.12b dargestellten, Probenbereich entsprechend Abb. 5.12a mit Spannungen von ± 10 V als vertikaler Domänenzustand hergestellt. Anschließend wurde ein mechanischer Polungsscan über den ganzen Bereich mit einer Kraft von 115 nN von links nach rechts durchgeführt. In den Abb. 5.12c und 5.12d sind die anschließend gemessenen PFM-Phasenbilder (vertikal und lateral) dargestellt. Durch das Mechanische Polen ist die vertikal ausgerichtete Polarisation – im vertikalen Phasenbild anhand der hellen und dunklen Farbkontraste sichtbar – auf die laterale Polarisationskomponente übertragen worden. Die Bereiche weisen im lateralen Phasenbild ebenfalls helle und

¹¹Die leichte Vorzugsorientierung ist auf einen *Crosstalk* mit dem vertikalen PFM-Signal zurückzuführen.

¹²Die Erscheinung kann auf den Signaleinfluss der leicht modifizierten Oberflächendeckschicht, auf einen *Crosstalk* infolge einer leichten Vorzugsorientierung der vertikalen Polarisation, oder auf ein Abbildungsartefakt der für diesen Versuch verwendeten Messspitzen (PPP-CONTSCPt-Spitzen, siehe Anhang B.2) zurückzuführen sein.

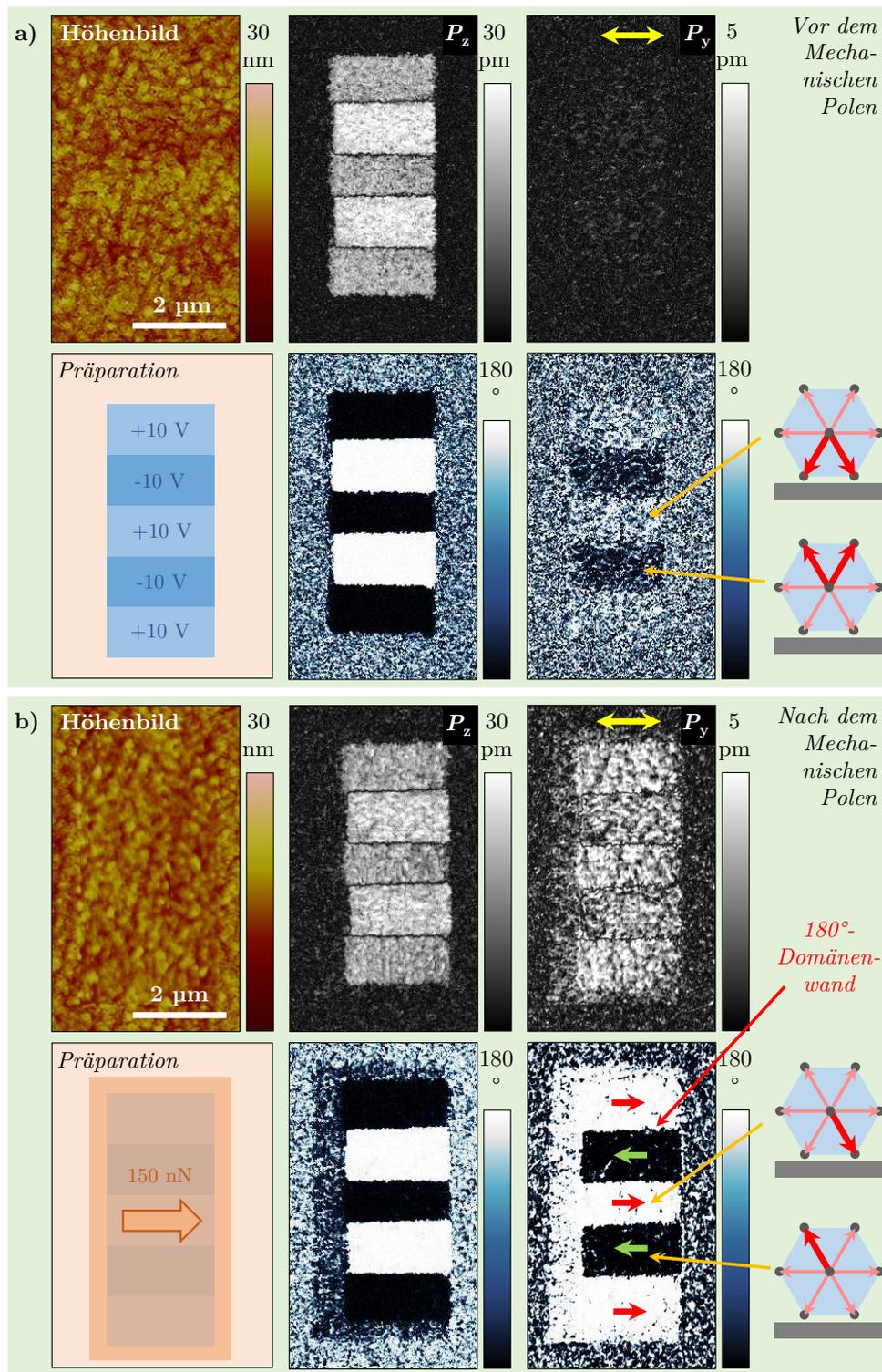


Abb. 5.11.: Erzeugung einer komplexen Domänenstruktur durch ein Muster unterschiedlicher Vorpolung – Prinzipskizze, Höhenbild, vertikales und laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (off-resonant): a) nach dem elektrischen Polen und b) nach dem Mechanischen Polen.

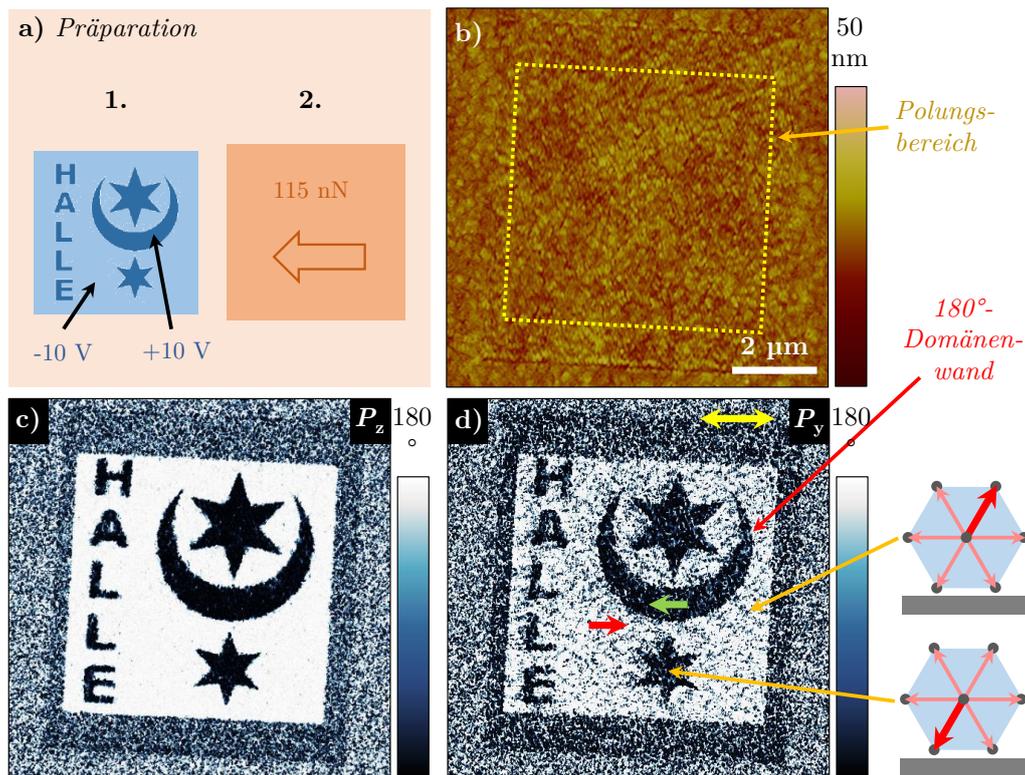


Abb. 5.12.: Übertragung des Halleschen Stadtwappens von einer vertikalen in eine laterale ferroelektrische Domänenstruktur, a) Prinzipskizze des Experiments, b) AFM-Höhenbild, c) vertikales PFM-Phasenbild, d) laterales PFM-Phasenbild (beide off-resonant) mit resultierenden Polarisationsrichtungen.

dunkle Farbkontraste auf, womit auf die (in jeder Lamelle) dreidimensional einheitlichen Polarisationskomponenten nach links unten (heller Farbkontrast in beiden Phasen) bzw. rechts oben (dunkler Farbkontrast) geschlossen werden kann. Zu bemerken ist zudem, dass die feinen und nur rund 150 nm bis 200 nm breiten Linien der Buchstaben und die daran entlang entstandenen 180° -Domänenwände ebenfalls sehr scharf definiert sind.

Das laterale Phasenbild ist im gepolten Bereich nicht ganz einheitlich hell und dunkel. Der mechanische Polungsscan führte zu keiner vollständigen Polarisationsausrichtung, die Vorzugsorientierung ist aber deutlich sichtbar.

5.1.5.2. Komplexe Muster durch Mechanisches Schreiben

Die Erzeugung komplexer Domänenmuster ist ohne Veränderung des vertikalen Polarisationsanteils auch rein mechanisch möglich. Dabei wird nur die laterale Polarisationskomponente manipuliert. Abbildung 5.13b zeigt das Höhenbild einer ausgewählten Probenstelle, die entsprechend Abb. 5.13a einheitlich mit +10 V elektrisch vorgepolt wurde. In diesem Bereich wurden drei nebeneinanderliegende Vierecke mit abwechselnd entgegengesetzter *Slow-Scan*-Richtung mit Kräften von 150 nN bis 160 nN mechanisch beansprucht (die beiden äußeren Vierecke von rechts nach links und das innere Viereck von links nach rechts), sodass die resultierende Domänenstruktur ähnlich Abb. 5.11 ebenfalls ein klaviertastenartiges Muster ergibt. Die drei Vierecke sind im Höhenbild in Abb. 5.13b gekennzeichnet. Der vertikale Amplitu-

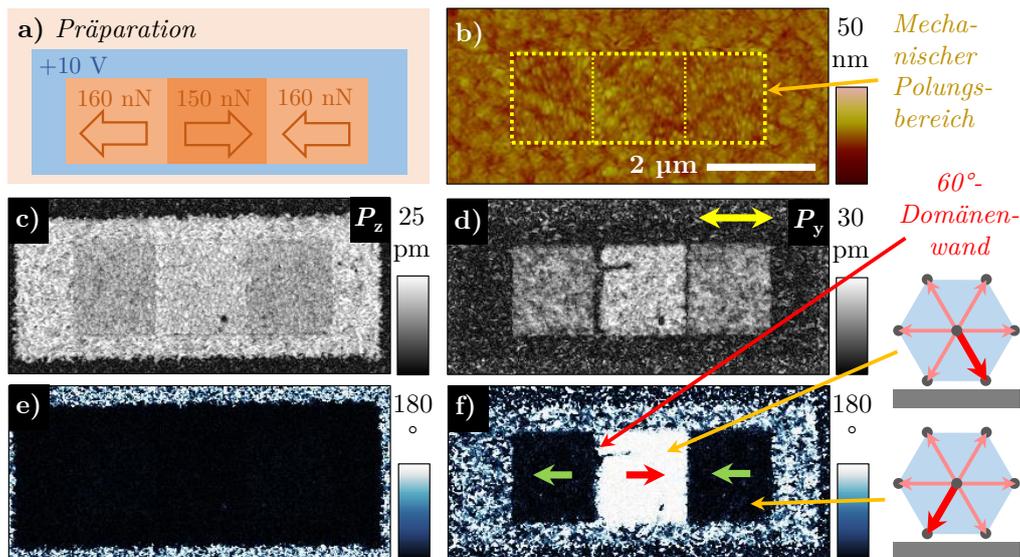


Abb. 5.13.: Erzeugung einer komplexen Domänenstruktur durch ein Muster aus Vierecken mit unterschiedlichen *Slow-Scan-Richtungen*, a) Prinzipskizze des Experiments, b) AFM-Höhenbild, c) und e) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, d) und f) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (alle off-resonant) mit resultierenden Polarisationsrichtungen.

denkanal in Abb. 5.13c weist im elektrisch gepolten Bereich eine starke Amplitudenerhöhung auf, die im mechanisch gepolten Bereich nahezu nicht beeinflusst ist. Der Phasenkontrast (Abb. 5.13e) ist einheitlich dunkel, die Polarisationskomponente P_z zeigt nach unten. Im lateralen Amplitudenbild in Abb. 5.13d ist in allen mechanisch gepolten Vierecken eine deutliche Amplitudenerhöhung entlang der *Slow-Scan-Richtung* zu erkennen. Das laterale Phasenbild in Abb. 5.13f verdeutlicht die, abhängig von der *Slow-Scan-Richtung* entstandenen und abwechselnd rechts und links zeigenden, Orientierungen entlang der P_y -Richtung. Es entstanden folglich nach unten rechts und nach unten links zeigende Domänen, die durch 60° -Domänenwände getrennt sind (siehe Kristallmodelle in Abb. 5.13).

Komplexe Domänenmuster in der Ebene können auch durch mehrfach im selben Bereich durchgeführte mechanische Polungsscans – dem in Abschn. 5.1.4 vorgestellten Mechanischen Schreiben – erzeugt werden. Durch softwaretechnische Modifikation am **MFP3D** war es möglich, Mechanisches Schreiben nicht nur von Vierecken (durch übliche Bildaufnahmen), sondern auch von speziellen Mustern vorzunehmen. Dabei wurde die, zum Mechanischen Polen notwendige, Kraft von mehr als 100 nN während des Scans nur an vorher festgelegten Stellen angelegt und die Spitze ansonsten nur mit einer geringen Kraft von etwa 10 nN über die Probe bewegt. Dieser Technik wurde der Name **PARTIELLES MECHANISCHES SCHREIBEN** verliehen. Auch auf diesem Weg ist es möglich, die laterale Orientierung der Polarisation am Beispiel des Halleschen Stadtwappens vorzunehmen und die vertikale Polarisation dabei unverändert zu lassen (im Gegensatz zu Abb. 5.12). Das Prinzip zur Herstellung dieses Domänenmusters ist vereinfacht in Abb. 5.14a skizziert und wird ausführlich mit allen dazugehörigen Bildkanälen in Abb. F.13 (Seite 182) visualisiert.

Eine ausgewählte Probenstelle wurde zunächst mit +10 V elektrisch und mit einer Kraft von 150 nN von rechts nach links mechanisch gepolt.¹³ Das AFM-Höhenbild ist in Abb.

¹³Die Bildqualität ist am rechten Rand aufgrund starker Aufrauung beim Polungsscan verringert.

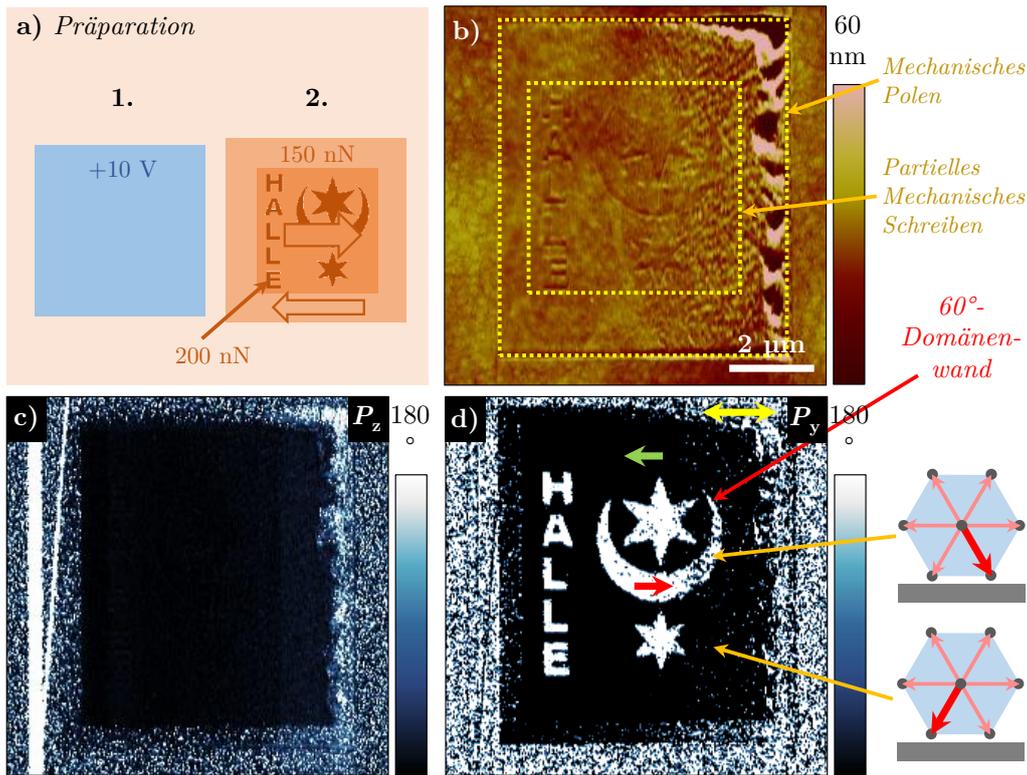


Abb. 5.14.: Mechanisches Schreiben des Halleschen Stadtwappens in einem mechanisch vorgepoltem Bereich, a) Prinzipskizze des Experiments, b) AFM-Höhenbild, c) vertikales PFM-Phasenbild, d) laterales PFM-Phasenbild (alle DART) mit resultierenden Polarisationsrichtungen.

5.14b dargestellt. Der Bereich mechanischer Beanspruchung ist eingezeichnet. Das vertikale PFM-Phasenbild in Abb. 5.14c ist im elektrisch vorgepolten Bereich einheitlich dunkel. Auch das laterale Phasenbild in Abb. 5.14d besitzt außerhalb der Bildmitte einen dunklen Farbkontrast. Die Polarisation zeigt entsprechend der Markierung im Kristallmodell in Abb. 5.14d nach links unten. Im Anschluss wurde das Hallesche Stadtwappen mit einer maximalen Kraft von 200 nN im Inneren der Stelle partiell mechanisch geschrieben (siehe Markierung im Höhenbild in 5.14b). Im lateralen Phasenbild ist eine eindeutige Kontrastumkehr durch das partielle Mechanische Schreiben zu erkennen. Das Hallesche Stadtwappen weist einen hellen lateralen PFM-Kontrast auf. Die Polarisation zeigt dort nunmehr nach unten rechts (siehe Kristallmodell). Zwischen den Domänen bestehen 60°-Wände. Die unvollständige Polung im rechten Bereich ist auf die vorher erfolgte Oberflächenschädigung zurückzuführen.

Die in Abb. 5.14 dargestellte Struktur zeigt, dass mittels komplexer partieller Kraftbeeinflussung sehr genau definierte Domänen im Sub-Mikrometer-Bereich geschrieben werden können. Hierfür wird insbesondere auf die Buchstaben von „HALLE“ verwiesen. Die Stege der Buchstaben sind nur etwa 100 nm breit und detailgenau ohne zusätzliche Wölbungen und Auswüchse geschrieben. Begrenzend für die Auflösung wirken demnach auch hier nur die Größe der, zum Mechanischen Schreiben verwendeten, Messspitze sowie die Mikrostruktur der kristallinen Lamellen.

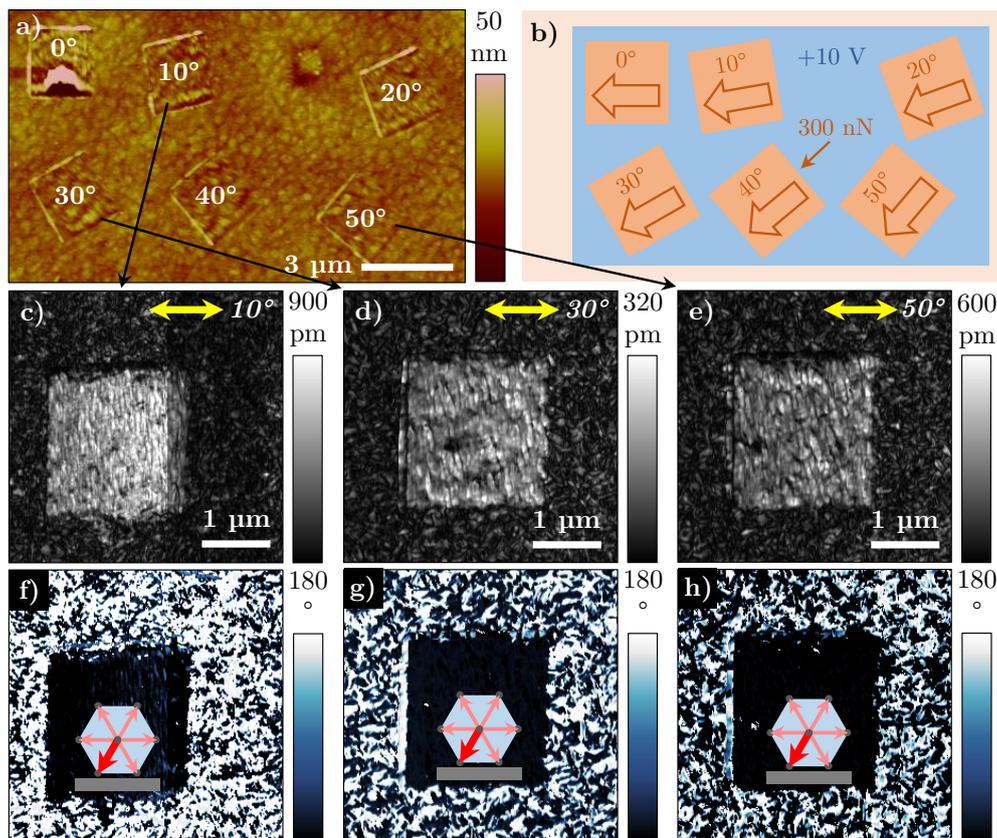


Abb. 5.15.: Mechanisches Polen in beliebige Slow-Scan-Richtungen, a) Höhenbild mit eingezeichneten Slow-Scan-Winkeln, b) Prinzipskizze, c) und f) laterales Amplituden- und Phasenbild des um 10° gedrehten Bereiches, d) und g) laterales Amplituden- und Phasenbild des um 30° gedrehten Bereiches, e) und h) laterales Amplituden- und Phasenbild des um 50° gedrehten Bereiches (alle resonant), die gemessene Polarisationsrichtung zeigt jeweils in Richtung der Slow-Scan-Richtung beim Mechanischen Polen.

5.1.5.3. Erzeugung beliebiger Polarisationsrichtungen in der Ebene

Da die, durch das Mechanische Polen resultierende, mittlere Polarisierung in der Ebene durch die Richtung der *Slow-Scan*-Bewegung der Messspitze bestimmt wird, muss die Vorzugsorientierung nicht nur – wie bisher betrachtet – auf einer Achse in P_y -Richtung geändert werden. Durch die Wahl eines beliebigen Winkels für die *Slow-Scan*-Richtung ist jede beliebige mittlere Orientierung der lateralen Polarisationskomponente erzielbar. Dies ist durch die zufällige Lamellenausrichtung in der Ebene möglich.

Als Beweis wurden in dem, in Abb. 5.15a gezeigten und mit +10 V elektrisch vorgepolten, Probenbereich sechs mechanische Polungsscans durchgeführt, deren *Slow-Scan*-Richtungen jeweils in 10° -Schritten zur abgebildeten Bildunterkante gedreht wurden. Das Herstellungsprinzip der sechs Bereiche mit den zugehörigen Winkeln ist in Abb. 5.15b skizziert. Die unterschiedlichen Winkel sind im Höhenbild an der entstandenen Verkippung der mechanisch beanspruchten Flächen zu erkennen. Alle Bereiche sind entlang ihrer *Slow-Scan*-Richtung mechanisch gepolt worden. Die mittlere laterale Polarisierung zeigt in diese Richtung. In den Abb. 5.15c bis 5.15h sind die lateralen PFM-Amplituden- und Phasenbilder der, um 10° , 30°

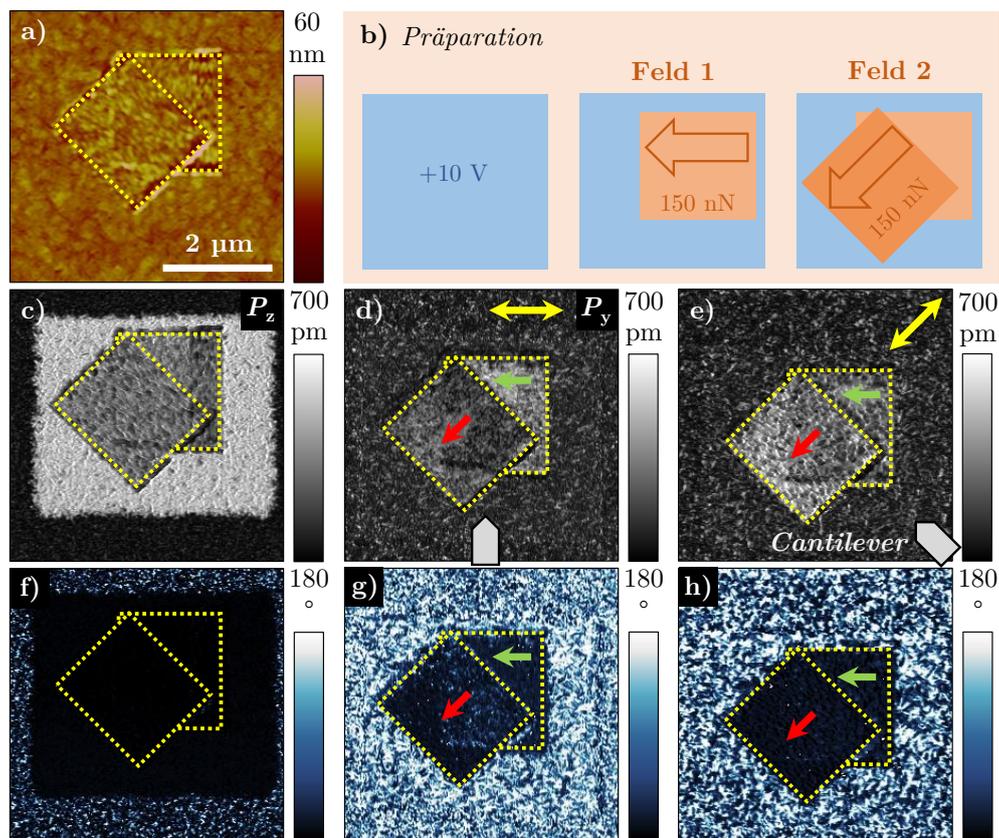


Abb. 5.16.: Mechanisches Polen zweier um 45° gedrehter Bereiche, a) Höhenbild, b) Prinzipskizze des Experiments, c) und f) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, d) und g) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild entlang der Slow-Scan-Richtung von Feld 1 (P_y), e) und h) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild entlang der Slow-Scan-Richtung von Feld 2 (alle DART) – Felder, Polarisationsrichtungen und jeweilige Cantileverorientierungen sind in allen Bildern eingezeichnet.

und 50° gedrehten, Flächen zu sehen. Die Probe wurde für die laterale PFM-Messung der einzelnen Bereiche jeweils so gedreht, dass der Cantilever senkrecht zur *Slow-Scan*-Richtung des mechanischen Polungsscans orientiert war und folglich diese Polarisationsrichtung gemessen werden konnte. Alle drei Bereiche weisen im lateralen PFM eine, im Vergleich zum nicht gepolten Bereich, erhöhte Amplitude auf. Die Unterschiede in der maximalen Amplitude sind durch Qualitätsschwankungen der Messspitze bedingt, die sich stark auf resonante Messungen auswirken. Der Phasenkontrast ist entlang der Messrichtung in allen drei Flächen dunkel. Die Polarisation zeigt somit in jedem Bild nach links und wurde entlang der jeweiligen *Slow-Scan*-Richtung umgeschaltet (siehe Kristallmodellen). Die lateralen PFM- und die zugehörigen Höhenbilder aller sechs Bereiche sind ergänzend in Abb. F.14 (Seite 183) gezeigt.¹⁴

Die Überlagerung mehrerer Mechanischer Polungsscans mit gedrehter *Slow-Scan*-Richtung macht auch das Mechanische Schreiben mit einer lateralen Neuorientierung der mittleren Polarisationsrichtung ungleich 180° möglich. In den bisherigen Betrachtungen betrug die Drehung der lateralen Polarisationskomponente stets 180° . In Abb. 5.16 ist ein Bereich

¹⁴Für die 0° -Messung wurde ein analoger Bereich derselben Messreihe verwendet. Verzerrungen sind durch *Drift*-Effekte des Scanners bedingt.

mit +10 V elektrisch vorgepolt und anschließend entsprechend Abb. 5.16b in zwei, sich überlappenden, Flächen mit einer Kraft von 150 nN mechanisch beansprucht worden. Das erste Feld wurde von rechts nach links mechanisch gepolt. Mit dem zweiten Feld ist das erste Feld teilweise überschrieben worden – mit einer 45° gedrehten *Slow-Scan*-Richtung von oben rechts nach unten links. Beide Bereiche sind im AFM-Höhenbild in Abb. 5.16a markiert. Das, in den Abb. 5.16c und 5.16f dargestellte, vertikale PFM-Signal (Amplituden- und Phasenbild) weist auf eine leichte Reduktion der hohen vertikalen Amplitude inolge der mechanischen Beanspruchung hin. Der Phasenkontrast ist jedoch einheitlich dunkel, sodass die vertikale Polarisationskomponente P_z im gesamten Untersuchungsbereich mehrheitlich nach unten zeigt. Die Abb. 5.16d und 5.16g stellen das laterale Amplituden- und Phasenbild der Polarisationskomponente entlang der *Slow-Scan*-Richtung von Feld **1** dar (siehe gelber Pfeil und eingezeichnete Cantileverorientierung). Die Amplitude ist in Feld **1** stärker erhöht als in Feld **2**, da die mittlere Polarisationskomponente dort, in der Ebene um 45° zur Messrichtung, also auch um 45° zur Cantileverorientierung, gedreht ist und folglich auch der Betrag der Polarisierung in diese Richtung kleiner ist. Die Vorzugsorientierung ist jedoch in beiden Fällen dieselbe und zeigt nach links. Dementsprechend weisen beide Felder im lateralen Phasenbild in Abb. 5.16g einen dunklen Farbkontrast auf. Die Abb. 5.16e und 5.16h zeigen das laterale PFM-Amplituden- und Phasenbild der, um 45° gedrehten, Probe. Somit wurde die Polarisationskomponente entlang der *Slow-Scan*-Richtung von Feld **2** gemessen (siehe gelber Pfeil). Beide Felder weisen weiterhin einen dunklen Phasenkontrast und somit eine Vorzugsorientierung in der Ebene nach links auf. Der einheitlich dunkle Phasenkontrast bei 0° und 45° verdrehter lateraler Polarisierung ist erwartungsgemäß, da nur Winkel über 90° einen umgekehrten Phasenkontrast bewirken würden. Im Amplitudenbild ist die laterale piezoelektrische Antwort in Feld **2** größer als in Feld **1**, da die mittlere Polarisationsorientierung von Feld **2** nunmehr der Messrichtung entspricht, also senkrecht zum Cantilever zeigt und somit betragsmäßig größer als die von Feld **1** ist (vgl. zu Amplitudenbild in Abb. 5.16d).¹⁵

Der Vergleich der lateralen PFM-Bilder beider Messrichtungen verdeutlicht nochmals die unter beliebigen Winkeln mögliche laterale Polarisationsausrichtung in der Ebene – auch in Bezug auf die Neuausrichtung der Polarisierung mittels Mechanischem Schreiben. Somit kann auch die Richtung und Stärke der lateralen piezoelektrischen Antwort gezielt geregelt werden. Voraussetzung dafür ist allerdings eine zufällige Lamellenorientierung, denn im Grenzfall einer einheitlichen Lamellenausrichtung wären nur zwei Richtungen der lateralen Polarisationskomponente in der Schichtebene möglich. Ein ergänzender Überblick des in Abb. 5.16 dargestellten Bereiches ist mit vier verschiedenen, jeweils um 45° gedrehten, Messrichtungen und zusätzlichen Erklärungen in Abb. F.15 (Seite 184) dargestellt. Anhand der Phasenbilder kann auch die Kontrastumkehr der einzelnen Bereiche in Bezug auf die verschiedenen Messrichtungen nachvollzogen werden.

5.1.5.4. Erzeugung des Landau-Musters

Mithilfe der Variation der *Slow-Scan*-Richtungen können in der Ebene auch bekannte komplexe Muster als Domänenstruktur hergestellt werden. Als Beispiel ist das, aus dem Magnetismus bekannte und nach LEW LANDAU benannte, Landau-Muster [195] als ferroelektrischer

¹⁵Der Überlappungsbereich weist eine geringfügig kleinere Amplitude auf, da vermutlich nicht alle Dipole neu ausgerichtet wurden. Die Mehrheit wurde aber neu ausgerichtet, was anhand der Phasenbilder in Abb. F.15 deutlich wird.

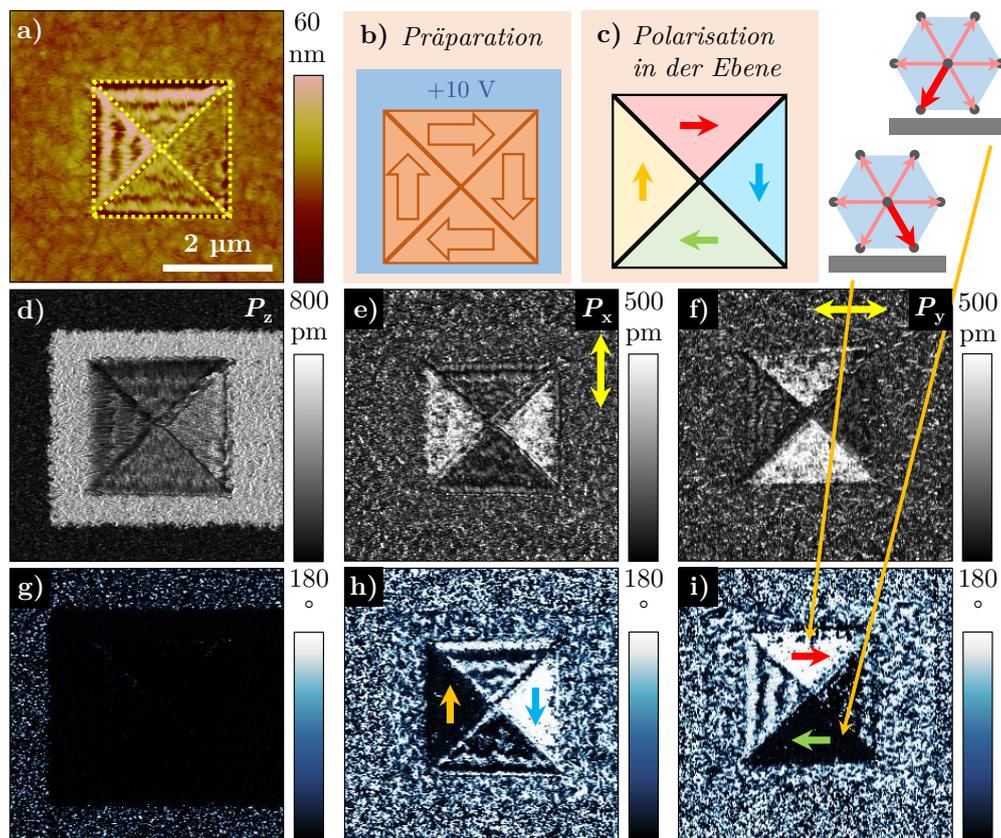


Abb. 5.17.: Partielles Mechanisches Polen des Landau-Musters als Beispiel für Polarisationsausrichtung in mehrere Richtungen, a) AFM-Höhenbild, b) Vereinfachte Prinzipskizze des Experiments, c) Landau-Muster und Polarisationsrichtungen in der Ebene, d) und g) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, e) und h) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild in P_x -Richtung, f) und i) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild in P_y -Richtung (DART) – die detektierten lateralen Polarisationsrichtungen sind in den Phasenbildern h und i eingezeichnet.

Polarisationszustand hergestellt worden und in Abb. 5.17 gezeigt. Das Muster beschreibt die, in vier Dreiecken angeordnete, kreisförmige Orientierung magnetischer Dipole, wie es zum Beispiel von K. Perzlmaier et al. [196] veranschaulicht wurde. Eine vereinfachte Darstellung ist auch in Abb. 5.17c skizziert.

Die, in Abb. 5.17a dargestellte, Probenstelle wurde zunächst mit einer Spannung von +10 V elektrisch vertikal geschaltet. Anschließend wurden vier Dreiecke mit jeweils um 90° gedrehter *Slow-Scan*-Richtung partiell mechanisch gepolt. Dies ist vereinfacht in Abb. 5.17b skizziert. Eine ausführliche Darstellung der Bereichspräparation wird, zusammen mit einem dreidimensionalen Modell der resultierenden Polarisationsrichtungen, in Abb. F.16 (Seite 185) präsentiert. Das, nach dem Mechanischen Polen aufgenommene, Höhenbild ist in Abb. 5.17a dargestellt. Die vier mechanisch beanspruchten Bereiche sind gelb markiert und weisen eine unterschiedlich stark aufgeraute Oberfläche auf, was im vertikalen PFM-Amplitudenbild in Abb. 5.17d zu einer unterschiedlich ausgeprägten Amplitudenverringerung führt. Das vertikale Phasenbild in Abb. 5.17g weist im gesamten elektrisch vorgepolten Bereich einen einheitlich dunklen Phasenkontrast auf. Die vertikale Polarisationskomponente P_z ist somit mehrheitlich nach unten (zum Substrat) ausgerichtet. Abbildung 5.17e zeigt das laterale

PFM-Amplitudenbild in P_x -Richtung – der *Slow-Scan*-Richtung des Mechanischen Polens vom linken und rechten Dreieck. Die Amplitude dieser beiden Bereiche ist im Vergleich zur Umgebung stark erhöht. Im dazugehörigen PFM-Phasenbild in Abb. 5.17h erscheinen beide Bereiche einheitlich dunkel bzw. hell – entsprechend den jeweils eingezeichneten lateralen Polarisationsrichtungen (linkes Dreieck im Bild nach oben bzw. rechtes Dreieck nach unten). Das obere und untere Dreieck weisen in P_x -Richtung keine erhöhte Amplitude und keine einheitliche Phase auf. Demgegenüber zeigen diese Bereiche im lateralen PFM-Amplitudenbild (Abb. 5.17f) in P_y -Richtung – entlang ihrer *Slow-Scan*-Richtung beim Mechanischen Polen – eine verstärkte piezoelektrische Antwort. Im dazugehörigen PFM-Phasenbild in Abb. 5.17i ist der obere Bereich hell und der untere Bereich dunkel gefärbt. Die Polarisation zeigt in der Ebene dementsprechend im oberen Dreieck nach rechts und im unteren Dreieck nach links. Entlang der P_y -Richtung ist die Phase des linken und rechten Dreiecks nicht einheitlich, da in Abb. 5.17i die Polarisationskomponente senkrecht zur ihrer *Slow-Scan*-Richtung des Polungsscans gemessen wurde.

Mithilfe der, in Abb. 5.17 gezeigten, Vektor-PFM-Aufnahme und den jeweils ermittelten und eingezeichneten lateralen Polarisationsrichtungen der vier Bereiche ist die Erzeugung des Landau-Musters entsprechend der Skizze in Abb. 5.17c als ferroelektrische Domänenstruktur nachgewiesen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die vertikale Komponente dabei immer zum Substrat gerichtet ist, es sich bei dem Landau-Muster also um eine rein laterale Domänenstruktur handelt. In Abb. F.17 (Seite 186) sind zusätzlich zu den bereits gezeigten Polarisationsrichtungen noch zwei weitere, mit jeweils um 45° gedrehter Cantileverorientierung gemessene, PFM-Bilder dargestellt.¹⁶ Mittels des zusätzlich gezeigten LIV- X -Kanals werden zudem die Signalstärken und Domänenorientierungen in Abhängigkeit von der gemessenen Polarisationsrichtung dargestellt.¹⁷

Das in der Ebene erzeugte Landau-Muster ist ein weiterer Beleg für die Möglichkeiten des Mechanischen Polens zur Domänenstrukturierung. Mittels zusätzlicher Vorpolungsvariationen können beliebige weitere Muster erstellt werden. So bieten Mechanisches Polen und Mechanisches Schreiben viele Möglichkeiten, die bisher noch nicht realisierbar waren bzw. veröffentlicht wurden. Im Folgenden wird eine Erklärung für den gefundenen Effekt vorgeschlagen.

5.2. Physikalischer Mechanismus

5.2.1. Ausschluss verschiedener Erklärungsansätze

In der Literatur gibt es bisher nur wenige Veröffentlichungen zur mechanischen Beeinflussung der Polarisation. Auf deren Grundlage werden im Folgenden Erklärungsansätze für das Mechanische Polen diskutiert und analysiert. Die bisherigen Beobachtungen zeigen, dass die kristalline Mikrostruktur durch das Mechanische Polen – abgesehen von einer dünnen modifizierten Oberflächenschicht – nicht zerstört wird, wie bereits in Abschn. 5.1 anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 5.1c und Abb. 5.1d) festgestellt werden

¹⁶Gemessene laterale Polarisationsrichtungen entsprechend der Cantileverorientierungen: $0^\circ \equiv P_x$ und $90^\circ \equiv P_y$ (analog zu Abb. 5.17), sowie 45° und 135° .

¹⁷Insbesondere die 45° -Orientierungen zeigen die Vorzugsorientierung der Polarisation und veranschaulichen die entstandene Domänenstruktur. In den Phasenbildern sind so z. B. der obere und der rechte Bereich einheitlich und entgegengesetzt zum linken und zum unteren Bereich gefärbt. Die Amplituden sind aufgrund der um 45° zur mittleren Polarisation gedrehten Messrichtung kleiner als bei der 0° - bzw. 90° -Messung.

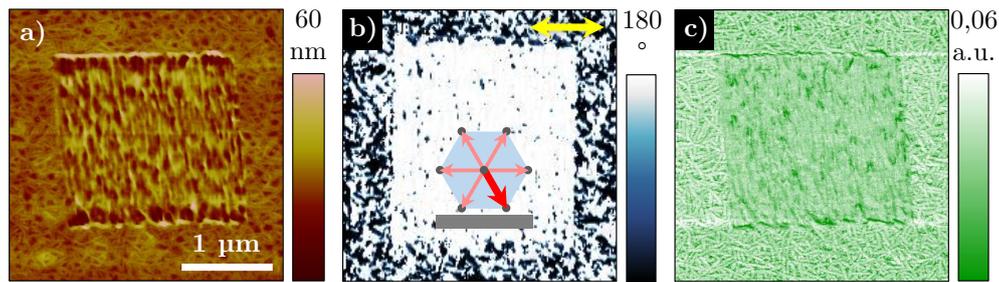


Abb. 5.18.: PF-QNM- und PFM-Vergleich eines mechanisch gepolten Bereiches, a) PF-QNM-Höhenbild, b) laterales PFM-Phasenbild (DART), c) logarithmisches Elastizitätsmodul (PF-QNM).

konnte.

Ergänzend zu den bisherigen Ergebnissen ist eine lokale nanomechanische Untersuchung an einem mechanisch gepolten Bereich mit dem PF-QNM-Modus durchgeführt worden. In Abb. 5.18a ist das Höhenbild einer hierfür ausgewählten Probenstelle gezeigt, die zunächst mit +10 V elektrisch vorgepolt und anschließend mit 200 nN mechanisch gepolt wurde. Die Probenoberfläche wurde im mechanisch beanspruchten Bereich im Vergleich zur Umgebung leicht modifiziert. Die originale Lamellenstruktur ist im Höhenbild nicht mehr sichtbar. Die Polarisation wurde in der Ebene einheitlich nach rechts ausgerichtet, da das laterale PFM-Phasenbild in Abb. 5.18b einen hellen Farbkontrast aufweist. In Abb. 5.18c ist das logarithmische Elastizitätsmodul dargestellt. Der mechanisch gepolte Bereich weist ein, im Mittel nahezu identisches, Modul (≈ -2.8 a.u.) im Vergleich zur Umgebung auf ($\approx +2.9$ a.u.). Der etwas geringere Wert im Bildinneren ist auf die modifizierte Oberflächenschicht zurückzuführen. Würde das Material nun größtenteils amorph (weicher) sein, so würde der Bereich deutlich dunkler erscheinen. Bei Erhöhung der Kristallinität würde ein deutlich hellerer Farbkontrast folgen, was z. B. bei einer großflächigen Neuordnung der Lamellen zu erwarten wäre. Da kein signifikanter Unterschied festzustellen ist, erfolgte keine Änderung der kristallinen Zusammensetzung durch das Mechanische Polen. Ergänzend zeigt Abb. F.18 (Seite 187) ein Übersichtsbild des dargestellten Bereiches, auf dem sowohl Graphit als auch vorwiegend amorphes Material für einen quantitativen Vergleich zu sehen sind.

Aus den bisherigen Betrachtungen kann das von Y.-Y. Choi et al. [17] vorgestellte Modell des *Mechanical Annealing* als Erklärung für das Mechanische Polen ausgeschlossen werden, da die Erhöhung der piezoelektrischen Antwort in jener Arbeit durch eine Neuordnung der Kristalle entlang der *Fast-Scan-Richtung* erklärt wurde. Zudem wurde das Material in der Arbeit nicht elektrisch vorgepolt und mit deutlich höheren Wechselwirkungskräften im μN -Bereich mechanisch bearbeitet.¹⁸

Es bleibt somit zu untersuchen, ob der Effekt des Mechanischen Polens auf eine elektrische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Während des Polungsscans ist der Cantilever zumeist geerdet. Trotzdem bestehen Kontaktpotentiale zwischen der Messspitze und der Probe. Diese werden z. B. von W. Demtröder in Referenz [197] beschrieben und sind üblicherweise nur wenige Millivolt bis Volt groß. Um den Einfluss von Kontaktpotentialen zu analysieren, wurde ein, in Abb. 5.19 gezeigter, Probenbereich elektrisch mit +10 V vorgepolt und anschließend mit einer Kraft von 140 nN von rechts nach links mechanisch gepolt. Zur Kompensation

¹⁸Die verwendeten Messspitzen vom Typ PPP-EFM (NANOSENSORS) sind den in dieser Arbeit verwendeten HQ:NSC18/Pt-Spitzen ähnlich (auch vom Messspitzenradius, siehe Anhang B). Die zum mechanischen Bearbeiten aufgewendeten Kräfte können somit verglichen werden.

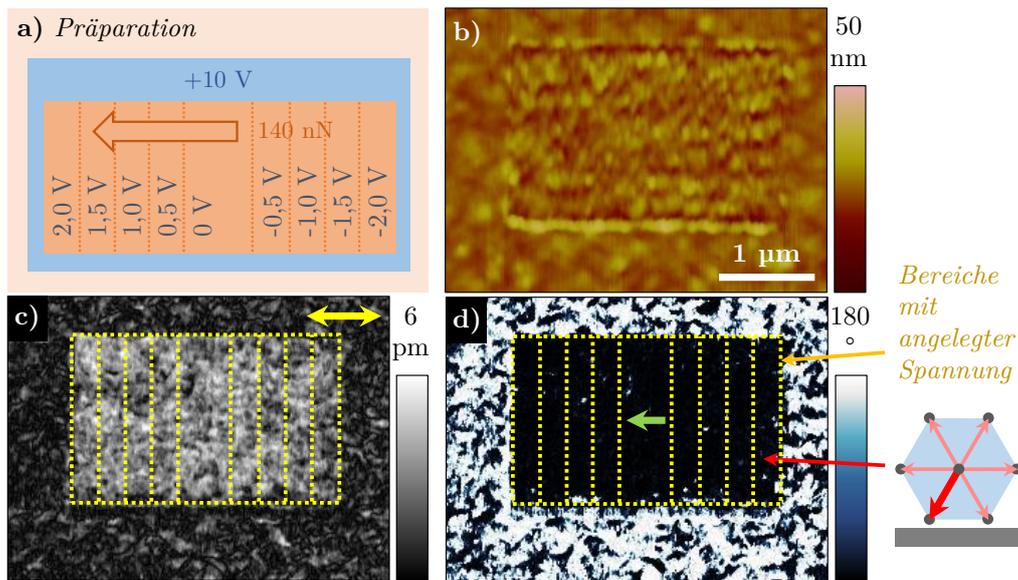


Abb. 5.19.: Mechanisches Polen mit an die Messspitze angelegter Spannung U_{DC} , a) Prinzipskizze, b) AFM-Höhenbild, c) und d) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (off-resonant) – eingezeichnet sind die Bereiche mit jeweils angelegter Spitzenspannung.

war die Spitze beim Mechanischen Polen nicht geerdet, sondern es wurden schrittweise Spannungen von -2 V bis $+2\text{ V}$ entsprechend Abb. 5.19a angelegt. Höhere Werte sind für das Kontaktpotential auch nicht zu erwarten, da die gemittelte intrinsische Spannung lediglich $U_{bi} \approx 0,158\text{ V}$ beträgt, wie anhand von Hystereseschleifenmessungen in Abschn. 4.1 ermittelt werden konnte. Die Wahl deutlich größerer Spannungen würde zum vertikalen Polen führen.

Das Höhenbild nach dem Mechanischen Polen ist in Abb. 5.19b dargestellt. Die Abb. 5.19c und 5.19d zeigen das dazugehörige laterale PFM-Amplituden- und Phasenbild. Die Bereiche mit angelegter Spannung (siehe Abb. 5.19a) sind in beiden Bildern gelb eingezeichnet. Das PFM-Phasenbild zeigt in allen Bereichen einen einheitlich dunklen Farbkontrast. Die Amplitude ist im gesamten, mechanisch beanspruchten, Bereich erhöht, es ist keine signifikante Amplitudenverringerng in Teilbereichen sichtbar. Sofern ein, durch die Kontaktspannung entstehendes, Feld die Ursache für die Orientierung der Dipole wäre, müsste die Polarisation in der Ebene in mindestens einem der Bereiche nicht ausgerichtet sein, da die Kontaktspannung dort durch die zusätzlich angelegte Spannung kompensiert worden wäre. Folglich ist das Mechanische Polen unabhängig von Kontaktpotentialen. Zudem ist zu bemerken, dass die Messspitze für Mechanisches Polen nicht geerdet sein muss.¹⁹

Es konnte festgestellt werden, dass durch das Mechanische Polen keine zusätzlichen Ladungen an der Probenoberfläche entstehen bzw. die Oberflächenladungsstruktur nicht signifikant geändert wird. Um dies zu testen, wurde eine EFM-Messung an einem, unmittelbar zuvor mechanisch gepolten, Bereich durchgeführt.²⁰ In Abb. 5.20a ist das Höhenbild dargestellt. Abbildung 5.20b zeigt das vertikale und Abb. 5.20c das laterale PFM-Phasenbild. Im elektrisch gepolten Bereich ist der Polarisationsvektor einheitlich nach unten ausgerichtet (dunkler Phasenkontrast). Im inneren, mechanisch beanspruchten, Bereich zeigt die Polarisation nach

¹⁹Mechanisches Polen führt auch bei angelegter Wechselspannung (z. B. zum Auslesen von PFM-Signalen) zur Ausrichtung der lateralen Polarisationskomponente. Dies wurde in mehreren Versuchen getestet.

²⁰Der hierfür verwendete mechanisch gepolte Bereich wurde bereits in Abb. 5.2 diskutiert (Seite 69).

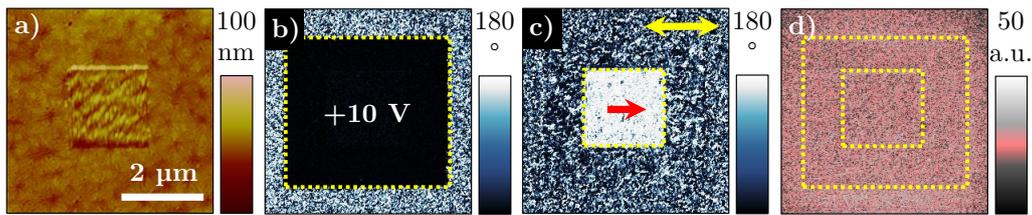


Abb. 5.20.: a) AFM-Höhenbild, b) vertikales PFM-Phasenbild, c) laterales PFM-Phasenbild (beide off-resonant), d) EFM-X-Kanal der ersten Harmonischen – der Kontrastanteil der, aufgrund des elektrischen Polens induzierten, Ladungen wurde abgezogen.

rechts unten, da auch das laterale PFM-Phasenbild dort einen einheitlich hellen Farbkontrast aufweist. Im EFM-Bild (LIV-X-Kanal der ersten Harmonischen) in Abb. 5.20d sind der elektrisch und der mechanisch gepolte Bereich zur Orientierung eingezeichnet.²¹ Zwischen beiden Flächen besteht kein Kontrastunterschied. Beide erscheinen rosafarben, d. h. die Ladungsstruktur der Oberfläche hat sich durch die mechanische Beeinflussung nicht geändert. Zusätzliche Ladungen, die auf einen elektrischen Einfluss schließen lassen würden, wurden nicht injiziert. Durch elektrisches Polen induzierte Oberflächenladungen haben ebenfalls keinen Einfluss auf die Polarisationsausrichtung beim Mechanischen Polen.²² Durch den Polungsscan wären von der Messspitze viele Ladungen aufgenommen worden, was eine Kontraständerung zwischen elektrisch und mechanisch gepoltem Bereich zur Folge gehabt hätte. Zudem erfolgt die Polarisationsausrichtung in der Ebene auch in Bereichen, die bereits mehrere Tage zuvor elektrisch gepolt wurden und nahezu keine zusätzlichen Oberflächenladungen mehr aufweisen (vgl. Abb. 4.3c).

Da sich die Ladungsstruktur auf der Oberfläche nicht ändert, ist zu vermuten, dass der bereits durch X. Chen et al. in Referenz [198] an P[VDF-TrFE]-Schichten untersuchte flexoelektrische Effekt (siehe Abschn. 2.1.6) als Ursache für das Mechanische Polen ausgeschlossen werden kann, da das, durch den Dehnungsgradienten hervorgerufene, elektrische Feld eine Änderung der Oberflächenladungsstruktur zur Folge gehabt hätte. Zudem ist das entstehende elektrische Feld immer entlang des mechanischen Druckes gerichtet, wodurch die laterale Polarisationsausrichtung unabhängig von der elektrischen Vorpolung sein müsste. Aus den bisherigen Betrachtungen ist jedoch bekannt, dass die resultierende laterale Polarisationskomponente von der Vorpolung bestimmt wird (siehe Abschn. 5.1.3). Es kann somit ausgeschlossen werden, dass die Polarisationsausrichtung beim Mechanischen Polen auf eine elektrische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Eine rein mechanische Erklärungsmöglichkeit bietet der in Abschnitt 2.1.6 vorgestellte ferroelastische Effekt.

5.2.2. Modell des ferroelastischen Polarisationsenschaltens in P[VDF-TrFE]

Aus Abschn. 2.1.3 ist bekannt, dass die orthorhombische Einheitszelle bzw. das pseudohexagonale Gitter entlang der kristallinen b -Achse der Einheitszelle um etwa 1 % bis 2 % gestaucht ist [5, 28, 56, 57]. Bezogen auf die Einführung der Ferroelastizität in Abschn. 2.1.6 führt ein ausreichend hoher Druck bzw. eine ausreichend hohe Dehnung zu einer Neuausrichtung der

²¹Die Aufnahme wurde bereits in den EFM-Grundlagen besprochen (siehe Abb. 2.38, Seite 44) und ist dort in einem größeren Bildausschnitt dargestellt.

²²Diese sind insbesondere unmittelbar nach dem elektrischen Polen an der Probenoberfläche vorhanden (siehe Abb. 4.3a auf Seite 61).

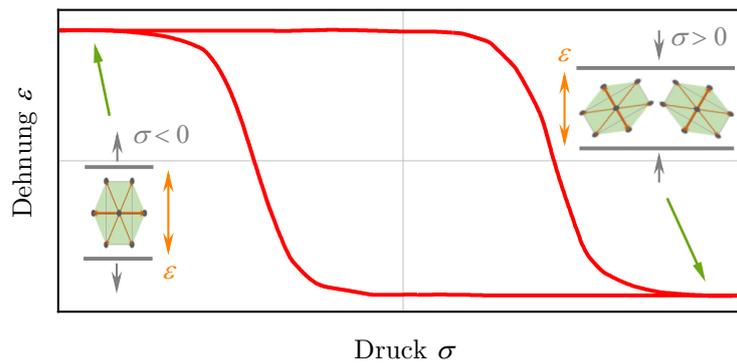


Abb. 5.21.: Ferroelastische Hystereseschleife, eingezeichnet sind mögliche, verstärkt dargestellte Dehnungszustände aufgrund der Stauchung der Einheitszelle im P[VDF-TrFE]-Kristall.

Einheitszelle und somit zu einer Änderung der Polarisationsrichtung.

Sofern ein ausreichend hoher Druck bzw. Zug auf das vorhandene P[VDF-TrFE]-Material ausgeübt wird und die Kristalle mehr als 1% bis 2% auseinandergezogen bzw. zusammengedrückt werden, sollte sich der Dehnungszustand des Materials durch Drehung der Einheitszelle ändern und schlussendlich entweder die a - oder die verkürzte b -Richtung entlang der Druckausübung liegen. Die Skizze einer ferroelastischen Hystereseschleife ist gemeinsam mit den möglichen Orientierungen der Einheitszellen in Abb. 5.21 dargestellt.

Betrachtet man die Druckausübung lokal, führt das Einbringen lokaler Deformationen somit zur lokalen Drehung der Einheitszelle, wie es in Abb. 5.22 modellhaft für mechanisches Drücken (links) und Ziehen (rechts) skizziert ist. Die Polarisationsrichtung dreht sich entsprechend der dick gezeichneten Pfeile immer in Richtung der Gitterstauchung. Es ist also zu untersuchen, ob ein, durch die Messspitze auf die Probe ausgeübter, mechanischer Druck zur Änderung des Dehnungszustandes und zur Drehung der Einheitszelle bzw. der Polarisationsrichtung im Kristall führen kann. Hierfür wird im folgenden Abschnitt eine Modellvorstellung entwickelt und begründet.

Dringt eine AFM-Messspitze bis in eine Tiefe von d_{Spitze} in die weichen P[VDF-TrFE]-Proben (Schichtdicke d_{Probe}) ein, so übt sie einen mechanischen Druck auf das umgebende Probenmaterial aus und staucht es (Skizze in Abb. 5.23). Die lokale Druck- bzw. Dehnungsrichtung zeigt modellhaft senkrecht zur kugelförmig angenommenen Spitze. Die genaue Verteilung unter der Messspitze ist bislang unbekannt und hängt von der kristallinen Mikrostruktur ab.

Die Einheitszelle von P[VDF-TrFE] ist bei einer Zusammensetzung von 40 mol% TrFE und 60 mol% VDF nach E. Bellet-Amalric et al. entlang der kristallinen b -Achse um etwa 2% gestaucht [57]. Ähnliche Werte sollten auch für, die in der Arbeit verwendete Zusam-

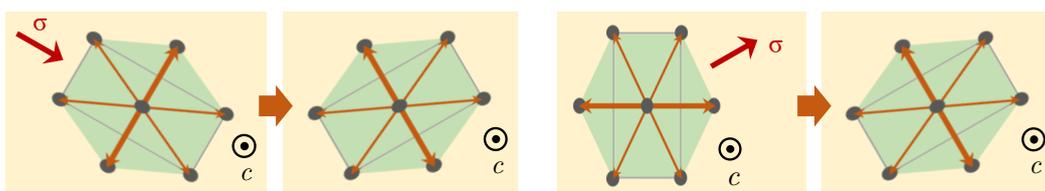


Abb. 5.22.: Skizzierte Verformung und Drehung der Einheitszelle durch mechanischen Druck (links) und Zug (rechts).

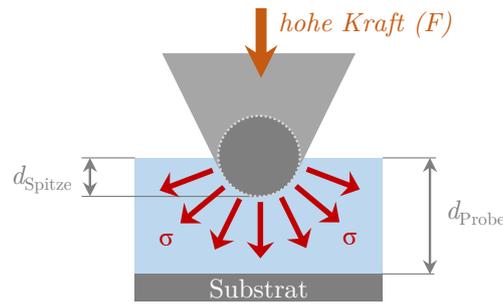


Abb. 5.23.: Skizzierte mechanische Spannungsverteilung beim Eindringen der Messspitze in die Probe, eingezeichnet sind die Schichtdicke (d_{Probe}) und die Eindringtiefe der Messspitze (d_{Spitze}).

menetzung von 22 mol% TrFE gelten. Diese Dehnung muss also erzeugt werden, um die Einheitszelle ferroelastisch schalten bzw. drehen zu können. Um eine Vorstellung zu gewinnen, ob diese Dehnungen durch die Messspitze erzeugt werden können, wurde die Eindringtiefe in eine Probe gemessen. Dazu wurden Kraft-Abstands-Kurven bis zu einer Kraft von 300 nN sowohl auf dem Polymer, als auch auf einer harten $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ -Oxidschicht aufgenommen. Es wird davon ausgegangen, dass die Messspitze auch bei hohen Kräften nur in die weiche Polymer- und nicht in die harte Oxidschicht eintritt.²³ Die Eindringtiefe d_{Spitze} kann durch Subtraktion der Positionen des z -Piezos (des Höhensignals) auf der Polymerschicht z_{Polymer} und auf der Oxidschicht z_{Oxid} nach

$$d_{\text{Spitze}}(F) = z_{\text{Polymer}}(F) - z_{\text{Oxid}}(F) \quad (5.2)$$

berechnet werden. Abbildung 5.24a zeigt die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der aufgebrauchten Kraft F für zwei unabhängige Messungen.²⁴ Die Kurvenverläufe beider Messungen überlagern sich insbesondere bei kleinen Kräften. Geringe Abweichungen bei großen Kräften (> 200 nN) sind wahrscheinlich auf das Abgleiten der Messspitze von den Lamellen zurückzuführen, da die, am Ende des Federbalkens positionierte, Messspitze aufgrund der Verbiegung des Cantilevers bei Krafterhöhung – trotz gleichbleibender Scannerposition – über die Probe wandert. Diese Bewegung entlang der Cantileverorientierung kann (abhängig vom Spitzentyp) bis zu mehreren 100 nm betragen.²⁵

Die meisten mechanischen Polungsexperimente wurden bei Kräften von 150 nN bis 300 nN durchgeführt. In diesem Bereich taucht die Messspitze entsprechend Abb. 5.24a etwa 2 – 5 nm tief in die Probe ein. Bezieht man diese Eindringtiefen auf die mittlere P[VDF-TrFE]-Schichtdicke von 65 nm (siehe Abschn. 3.2), ergeben sich für die Spitzenkräfte von 150 nN bis 300 nN relative Eindringtiefen von 2 % bis 8 %, wie anhand der in Abhängigkeit von der Kraft dargestellten relativen Eindringtiefe in Abb. 5.24b abzulesen ist. Somit werden durch die Spitzeneinwirkung Dehnungszustände erreicht, die der Verkürzung der kristallinen b -Achse

²³Dies ist eine starke Vereinfachung und als Abschätzung nach unten zu verstehen. Sollte die Messspitze auch signifikant in die Oxidoberfläche eindringen, wäre die Eindringtiefe in P[VDF-TrFE] noch größer als angegeben.

²⁴Als Cantilever wurden die standardmäßig eingesetzten HQ:CSC17/Pt-Spitzen verwendet. Die Messung ist auch für andere Cantilever mit vergleichbarem Spitzenradius repräsentativ (z. B. HQ:NSC18/Pt bzw. HQ:NSC15/Pt, siehe Anhang B).

²⁵Die weichen und langen HQ:CSC17/Pt-Spitzen bewegen sich bis zu $\approx 200 - 400$ nm bei einer Kraft von 300 nN. Die Spitzen der harten und kurzen HQ:NSC15/Pt-Cantilever bewegen sich hingegen nahezu gar nicht.

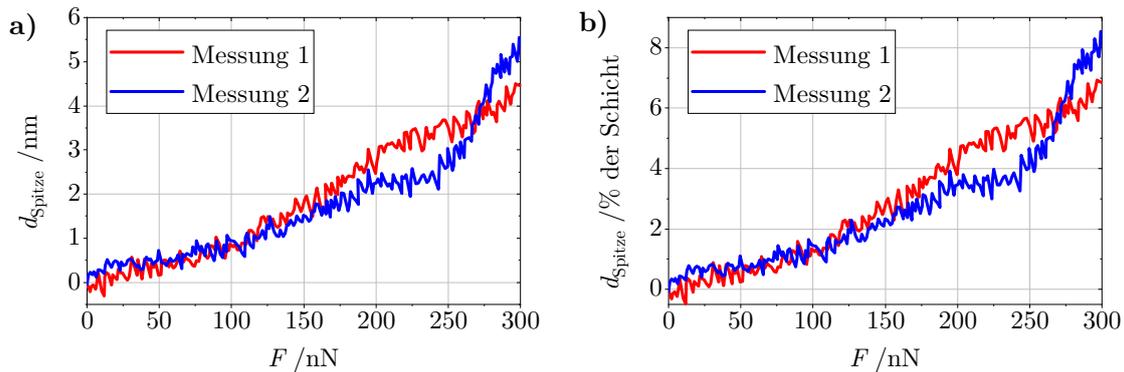


Abb. 5.24.: Eindringtiefe der Messspitze in die Probe d_{Spitze} beim Mechanischen Polen: a) absolut, b) in Bezug auf die Schichtdicke d_{Probe} .

entsprechen und zum ferroelastischen Schalten des Dehnungszustandes benötigt werden. Es ist anzunehmen, dass die Dehnung im Material nicht homogen verteilt ist und an der Grenzfläche zwischen Messspitze und Probe noch größere Dehnungszustände vorherrschen. Die Eindringtiefe hängt zudem von der Spitzenqualität und der Spitzengröße (dem Spitzenradius) ab. Es ist weiterhin anzunehmen, dass eine bewegte Messspitze beim Mechanischen Polen, z. B. durch den Regelfehler des Regelkreislafs, zu noch größeren Dehnungszuständen im Material führt. Mit der für Abb. 5.23 verwendeten Messspitze war Mechanisches Polen immerhin bereits bei Kräften von 130 nN möglich. Zum Beweis ist ein mechanisch mit dieser Spitze gepolter Bereich in Abb. F.19 (Seite 188) dargestellt. Die relative Eindringtiefe betrug etwa 2% (Abb. 5.24b).

Zum Aufstellen eines Modells zum ferroelastischen Schalten wird die Polarisationsausrichtung zunächst für den einfachen Fall der lokalen Krafteinwirkung einer, sich in Ruhe befindenden, Messspitze betrachtet – das Mechanische Polen eines einzelnen Punktes. Dazu wurde ein ausgewählter Probenbereich elektrisch und mechanisch vorgepolt, sodass er entsprechend Abb. 5.25a eine einheitliche Polarisation nach unten rechts aufweist. Die lokale Lamellenausrichtung unter der Messspitze wird zunächst außer Acht gelassen, da stets mehrere Lamellen mit verschiedenen Orientierungen zum PFM-Messsignal beitragen (siehe Abschn. 5.1.1). Drückt die Messspitze nun mit einer hohen Kraft auf die Probe, entsteht in der Probe ein mechanisches Spannungsprofil entsprechend Abb. 5.25b. Rechts der Spitze werden die Kristalle in Richtung der bereits gestauchten b -Achse gedrückt. Links der Messspitze wirkt der Druck jedoch entgegen der gestauchten Einheitszelle, was zu einer Rotation derselben um 60° in Richtung des Druckes und folglich zur Stauchung nach links führen müsste. Die laterale Polarisationskomponente sollte demnach links der Spitze nach links zeigen, während sich die vertikale Komponente nicht ändert. Die so entstehenden Polarisationsausrichtungen um die Messspitze sind in Abb. 5.25c skizziert.

Zur Verifizierung wurden mehrere Punkte in einem, entsprechend nach Abb. 5.25a vorgepolt, Bereich „geschrieben“. An einer Stelle wurde das PFM-Signal simultan zur Erhöhung der Kraft gemessen, indem eine Wechselspannung von $U_{\text{AC}} = 1,5 \text{ V}$ zwischen Spitze und Probe anlag. Die Abhängigkeit der vertikalen und lateralen LIV- X -Signale von der Kraft sind in Abb. 5.25d dargestellt. Durch die einheitliche vertikale und laterale Vorpolung wurden im „normalen“ Kontakt (Kraft wenige nN) betragsmäßig $\approx 60 \text{ pm}$ für die vertikale piezoelek-

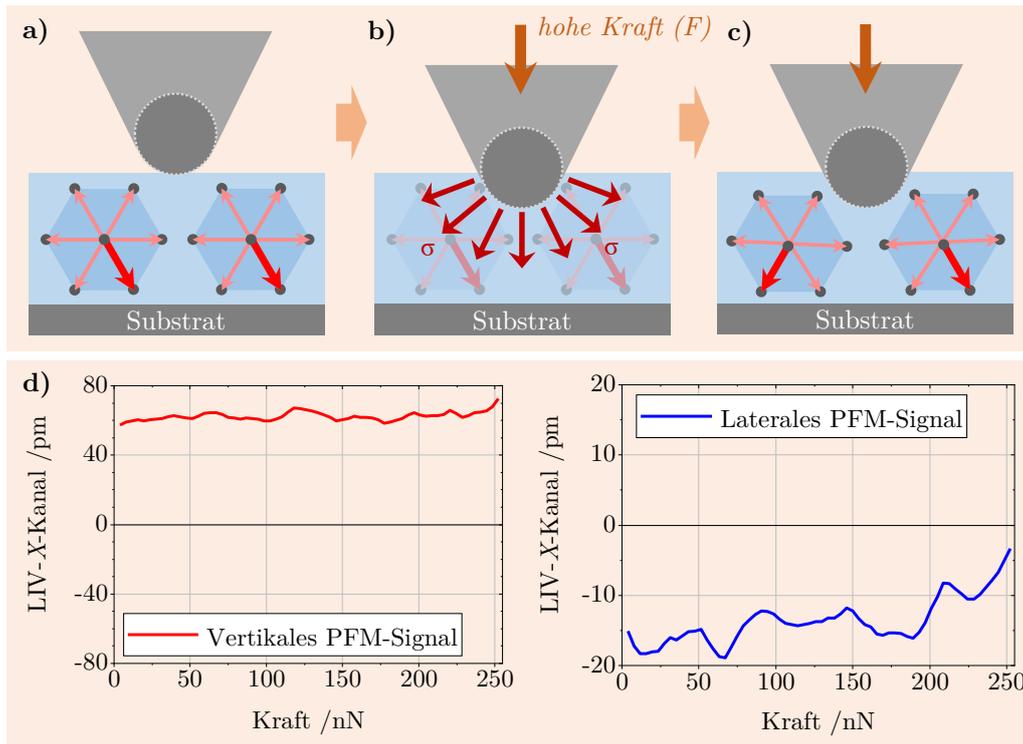


Abb. 5.25.: Beobachten des ferroelastischen Schaltens eines einzelnen Punktes durch Anlegen einer Kraft und zeitgleicher PFM-Messung: a) skizzierter Ausgangszustand, b) skizzierter mechanischer Druck bei Anlegen einer Kraft (nach Abb. 5.23), c) skizzierter Polarisationszustand nach dem ferroelastischen Schalten, d) beim Anlegen der Kraft gemessener vertikaler und lateraler PFM-X-Kanal (off-resonant).

trische und ≈ 15 pm für die laterale piezoelektrische Amplitude gemessen.²⁶ Bei Erhöhung der Kraft wird die vertikale Polarisationskomponente nicht gestört, da das LIV-X-Signal nahezu konstant bleibt (links). Die vertikale Orientierung (nach unten zeigend) ändert sich demnach nicht. Die laterale Amplitude (Betrag des LIV-X-Kanals) wird bei größeren Kräften hingegen tendenziell kleiner und nähert sich dem Wert Null an (rechts). Dieses Verhalten ist ein Hinweis darauf, dass sich, entsprechend Abb. 5.25c, links und rechts der Messspitze entgegengesetzte Polarisationszustände in der Ebene ausgebildet haben, wodurch das gemessene PFM-Signal ausgelöscht wird. Die Schwankungen im Kurvenverlauf sind auf die verschiedenen Signalbeiträge unterschiedlich orientierter Lamellen zurückzuführen, die infolge der lateralen Messspitzenbewegung bei Krafterhöhung berührt werden.

Die durch den Versuch entstandene Domänenstruktur wurde anschließend mittels PFM ausgelesen und ist in Abb. 5.26 dargestellt. Durch die Kraftausübung ist ein kleines Loch entstanden, welches in der Mitte des Höhenbildes (Abb. 5.26a) sichtbar ist. Die Position der Messspitze bei hoher Kraft ist als graue Ellipse gekennzeichnet. Die Abb. 5.26b und 5.26c zeigen das dazugehörige vertikale und laterale PFM-Phasenbild. Wie bereits anhand Abb. 5.25d beobachtet wurde, ist die vertikale Polarisation nicht gestört bzw. umgekehrt worden, da das vertikale Phasenbild in Abb. 5.26b einen einheitlich dunklen Farbkontrast aufweist.

²⁶Der LIV-Hintergrund und die Phasen wurden so korrigiert, dass der LIV-Y-Kanal lediglich Rauschen enthält und nahezu „0“ beträgt (Standardabweichung 1,1 nm bzw. 0,25 nm).

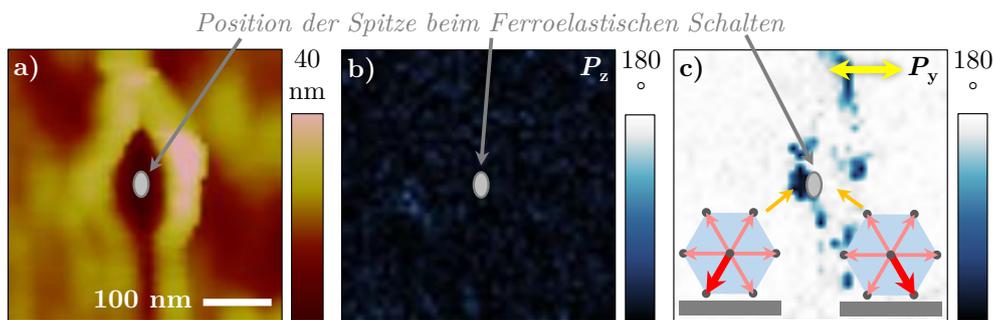


Abb. 5.26.: PFM-Aufnahme der in Abb. 5.25d dargestellten Stelle nach dem ferroelastischen Schalten: a) AFM-Höhenbild, b) vertikales PFM-Phasenbild, c) laterales PFM-Phasenbild (beide off-resonant) – eingezeichnet sind die resultierenden Polarisationsrichtungen und die Position der Spitze bei maximal angelegter Kraft.

Der umgebende Bereich im lateralen PFM-Phasenbild ist hell gefärbt, die Polarisation zeigt in der Ebene entsprechend Abb. 5.25a nach rechts. Rechts von der Messspitzenposition ist der Phasenkontrast ebenfalls hell. Links der Markierung ist hingegen eine eindeutige Farbumkehr (dunkel) zu erkennen. Die Polarisation ist demzufolge in diesem Bereich nunmehr nach links orientiert. Die resultierende Polarisation ist in Abb. 5.26c eingezeichnet und entspricht der in Abb. 5.25c skizzierten Modellvorstellung zum ferroelastischen Schalten eines Punktes. Direkt unterhalb der Messspitze ist eine 60° -Domänenwand entstanden.

Ergänzend sei bemerkt, dass die kleinen – und im lateralen Phasenkontrast dunkel gefärbten – Bereiche in der Umgebung der grauen Ellipse durch die lokale Störung der Probenoberfläche begründet sind. Als Beleg hierfür sind in Abb. F.20 (Seite 188) die LIV- X -Kanäle ergänzend zu Abb. 5.26 dargestellt und erklärt. Zur Vereinfachung wurde bisher nur auf einen, mit positiver Spannung elektrisch vorgepolten, Bereich eingegangen. Das Modell zur ferroelastischen Neuordnung der Polarisation eines Punktes lässt sich analog auf negativ vorgepolte Bereiche anwenden. Ergänzend sind hierzu in Abb. F.21 auf Seite 189 noch zwei weitere, mit positiver und negativer Spannung vorgepolte und mittels punktueller Krafteinwirkung ferroelastisch geschaltete, Bereiche gezeigt.

5.2.3. Beobachtungen zur Polarisationsausrichtung bei bewegter Messspitze

Zur Weiterentwicklung der Modellvorstellung des ferroelastischen Schaltens wird der Schritt vom Polen eines Einzelpunktes zur großflächigen Ausrichtung der Polarisation mit bewegter Messspitze vollzogen. Im folgenden Abschnitt werden hierzu die experimentellen Beobachtungen diskutiert – die Analyse wird zunächst auf die Bewegung der Messspitze auf einer einzelnen Scan-Linie vereinfacht.

Eine ausgewählte Probenstelle wurde elektrisch und mechanisch so gepolt, dass die Polarisation einheitlich nach unten rechts zeigt (siehe Skizze in Abb. 5.27a). Auf dieser Stelle wurden drei Linien mit einem Abstand von ≈ 100 nm und einer Kraft von 300 nN jeweils mehrfach mechanisch beansprucht. Der Scan der linken Linie erfolgte viermal von unten nach oben, der Scan der mittleren Linie viermal von oben nach unten und der Scan der rechten Linie je viermal nach oben und zurück (siehe Abb. 5.27a). Das, im Anschluss gemessene, Höhenbild ist in Abb. 5.27b dargestellt. Es haben sich drei Furchen in der Oberfläche gebildet,

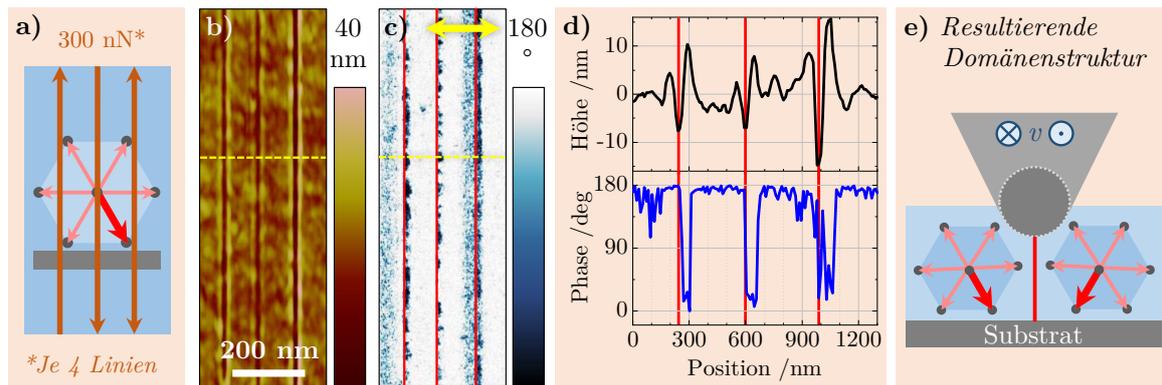


Abb. 5.27.: Ferroelastisches Schalten einer einzelnen Scan-Linie: a) Ausgangszustand und Prinzipskizze, b) AFM-Höhenbild, c) laterales PFM-Phasenbild (off-resonant), d) Linienprofil der in b und c gelb markierten Linie, e) resultierende Domänenstruktur entlang der Scan-Linie (rot markiert).

die bis zu 15 nm tief sind (siehe Linienprofil in Abb. 5.27d). Die Position der Messspitze beim mechanischen Beanspruchen ist rot gekennzeichnet.

Abbildung 5.27c zeigt das zu Abb. 5.27b gehörende laterale PFM-Phasenbild. Der helle Farbkontrast weist auf eine nach rechts gerichtete Polarisationskomponente in der Ebene hin – sie zeigt nach unten rechts (siehe Abb. 5.27a). Durch die mechanische Beanspruchung der bewegten Messspitze ist eine Umkehr des Farbkontrastes rechts neben der Scan-Linie (roter Strich) zu beobachten. Dort weist ein, jeweils rund 50 nm breiter, Streifen – entsprechend des Linienprofils in Abb. 5.27d (Phase 0°) – auf eine nach links gerichtete Polarisation hin, während der Bereich links der Scan-Linie weiterhin eine Phase von 180° aufweist (Polarisation nach rechts). Die entstehenden Polarisationsrichtungen sind zusammenfassend in Abb. 5.27e skizziert. Es ist festzustellen, dass die Polarisation in der Ebene durch die mechanische Beanspruchung eines bewegten Cantilevers zur Spitze hin orientiert wird – entgegengesetzt zum unbewegten Fall (siehe Abb. 5.26). Entlang der bewegten Messspitze entsteht eine 60° -Domänenwand. Die kristallinen Einheitszellen rechts der Messspitze haben sich um 60° gedreht.

Ergänzend zeigt Abb. F.22 (Seite 190) die, zu Abb. 5.27 gehörende, vertikale PFM-Messung sowie alle LIV-X-Kanäle. Die Bilder beweisen, dass die vertikale Polarisation nicht gestört wird und nahezu unverändert nach unten zeigt (analog dem ferroelastischen Schalten eines einzelnen Punktes). Diese Beobachtungen wurden in mehreren Versuchen verifiziert und sind unabhängig von der Tiefe der entstandenen Furchen. Auch bei geringerer Kraft und flacheren Furchen ist derselbe Effekt zu beobachten. Die Ausrichtung der Polarisation in der Ebene ist somit nicht auf die Beeinflussung der Oberfläche (die Furchenbildung) zurückzuführen. Ein Beweis ist in Abb. F.23 auf Seite 190 gegeben, in der zusätzlich anhand einer PF-QNM-Aufnahme dreier mechanisch geschriebener Einzellinien ersichtlich wird, dass die kristalline Mikrostruktur trotz leichter Verformung der Oberfläche nicht zerstört wird.

In mehreren Versuchen wurde festgestellt, dass das laterale Polarisationschalten vollständiger erfolgt, je häufiger die Messspitze denselben Bereich mechanisch beansprucht (viermaliges Scannen der Linien in Abb. 5.27). Zudem hat die *Fast-Scan*-Richtung der Messspitzenbewegung auf die Polarisationsausrichtung keinen Einfluss. Die laterale Polarisationskomponente wird grundsätzlich zur Scan-Linie hin orientiert, unabhängig davon, ob sich die Messspitze mit hoher Kraft nur nach oben, nach unten oder hin und her bewegt.

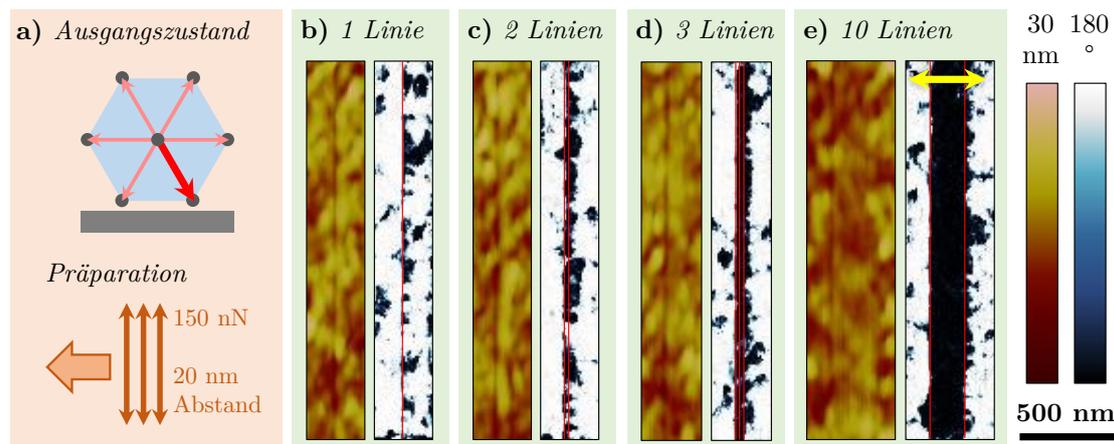


Abb. 5.28.: Flächiges Polen anhand des Schaltens mehrerer Einzellinien nebeneinander: a) Ausgangszustand und Prinzipskizze; AFM-Höhen- und PFM-Phasenbilder (off-resonant) jeweils eines Bereiches nach dem ferroelastischen Schalten: b) einer Linie, c) zweier Linien, d) dreier Linien und e) von zehn Linien (jeweils rot markiert).

Scannt man die Linien nunmehr nicht mehrfach übereinander, sondern direkt nebeneinander, so wird bei geringem Linienabstand ebenfalls jeder Bereich mehrfach mechanisch beansprucht. Um die Auswirkungen einer solchen Linienführung auf die entstehende Domänenkonfiguration zu testen, wurde ein ausgewählter Probenbereich elektrisch und mechanisch gepolt, sodass die Polarisation entsprechend Abb. 5.28a nach unten rechts zeigt.²⁷ In diesem Bereich wurden einige Linien von der Messspitze mit einer Kraft von 150 nN abgefahren. Abbildung 5.28b zeigt zunächst das Höhen- und laterale PFM-Phasenbild einer einzelnen Linie, die rot markiert ist. Rechts der roten Linie ist der Phasenkontrast teilweise dunkel, die Polarisation ist nach links umgekehrt worden, während die Fläche links der Scan-Linie im Phasenbild weiterhin hell erscheint und die Polarisation nach rechts zeigt (analog den Beobachtungen in Abb. 5.27).

Im nächsten Schritt wurden in einer benachbarten Stelle zwei Linien mit einem Abstand von 20 nm gescannt.²⁸ In Abb. 5.28c sind das, im Anschluss gemessene, Höhen- und laterale PFM-Phasenbild dargestellt. Beide Scan-Linien sind rot markiert. Zuerst wurde die rechte und anschließend die linke Linie abgefahren. Im Phasenbild ist zu erkennen, dass der nach links orientierte Bereich (dunkel) größer geworden ist.

Werden nun drei Linien mit hoher Kraft und 20 nm Linienabstand nebeneinander geschrieben, wird der schwarz gefärbte Bereich im lateralen PFM-Phasenbild noch größer (siehe Abb. 5.28d). Auch hier wurde die rechte Linie zuerst gescannt. Nimmt die Linienanzahl weiter zu, so weitet sich der – einen dunklen Phasenkontrast aufweisende – Bereich zu einer größeren Fläche aus, gezeigt am Beispiel von zehn mechanisch nebeneinander gescannten Linien in Abb. 5.28e.²⁹ Je mehr Linien nebeneinander mit hoher Kraft von der Messspitze abgefahren werden, umso großflächiger kann die Polarisation – analog einer typischen AFM-Aufnahme

²⁷Der laterale PFM-Phasenkontrast erscheint im Folgenden hell. Einzelne Bereiche wurden nicht vollständig mechanisch gepolt, wodurch im zugrundeliegenden hellen Phasenkontrast auch dunkle Punkte zu sehen sind.

²⁸Der Linienabstand ist somit kleiner als der Messspitzenradius der hier verwendeten HQ:CSC17/Pt-Messspitze ($r_{\text{Spitze}} \approx 25 \dots 30 \text{ nm}$).

²⁹Im Phasenbild sind nur die zuerst (rechts) und zuletzt (links) geschriebenen Linien eingezeichnet.

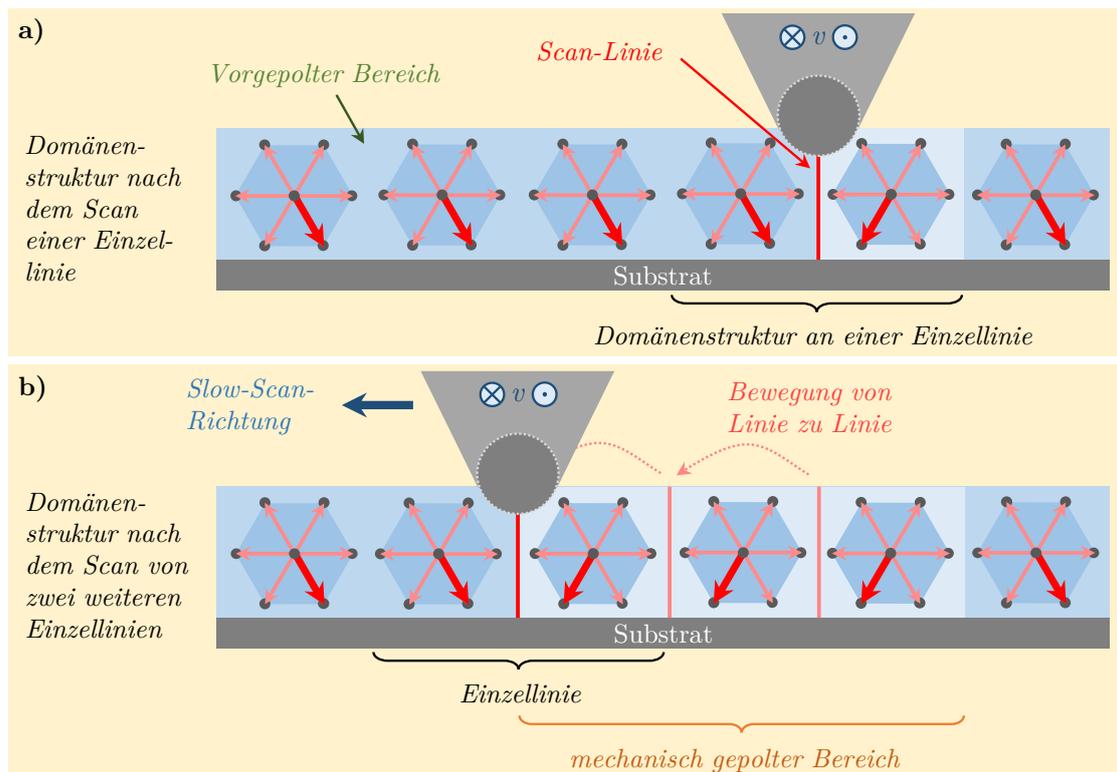


Abb. 5.29.: Prinzipskizze der Domänenstruktur nach der mechanischen Beanspruchung: a) einer Einzellinie, b) nach zwei weiteren Linien.

im Kontakt-Modus – ausgerichtet werden.

Um die Beobachtungen zu erklären, ist jede Linie einzeln zu betrachten. Entlang der ersten Linie wird die Polarisation entsprechend den bisherigen Beobachtungen zur Scan-Linie hin geschaltet, wie es beispielsweise in Abb. 5.29a skizziert ist. Die Messspitze bewegt sich entlang der roten Markierung dabei in die Bildebene hinein und hinaus. Mit jeder weiteren Linie erfolgt die Ausrichtung der Polarisation in gleicher Weise, wie es in Abb. 5.29b nach dem Scan zweier weiterer Linien skizziert ist. Die rosafarbenen Linien wurden bereits gescannt, die zuletzt gefahrene Linie (links) ist rot. Im Beispiel wird die Polarisation bei jeder Scan-Linie rechts der Messspitze jeweils so überschrieben, dass sie nach links zeigt. Sie wird mit der Bewegungsrichtung von Linie zu Linie mit „gezogen“. Da der Radius der Messspitze größer als der Linienabstand ist, wurde jede Scan-Linie mehrfach mechanisch beansprucht. Dies ist für die laterale Polarisationsausrichtung vorteilhaft.³⁰ Die Bewegungsrichtung von Linie zu Linie wird als *Slow-Scan-Richtung* bezeichnet. Die Polarisation wird folglich in der Ebene entlang der *Slow-Scan-Richtung* geschaltet (wie in Abschn. 5.1.2 bereits beobachtet wurde). Senkrecht dazu, entlang jeder einzelnen Scan-Linie, liegt die *Fast-Scan-Richtung*.

Ergänzend zu den PFM-Bildern in Abb. 5.28 sind die vertikalen und lateralen LIV-X- und PFM-Phasenbilder in Abb. F.24 (Seite 191) zusammengestellt, an denen sowohl die Größe der lateralen piezoelektrischen Antworten als auch die Stabilität der vertikalen Polarisationskomponente nachvollzogen werden können. Da sich die bisherigen Betrachtungen

³⁰Bei geringem Linienabstand drückt bzw. zieht die Messspitze denselben Bereich während des Abfahrens mehrerer benachbarter Linien.

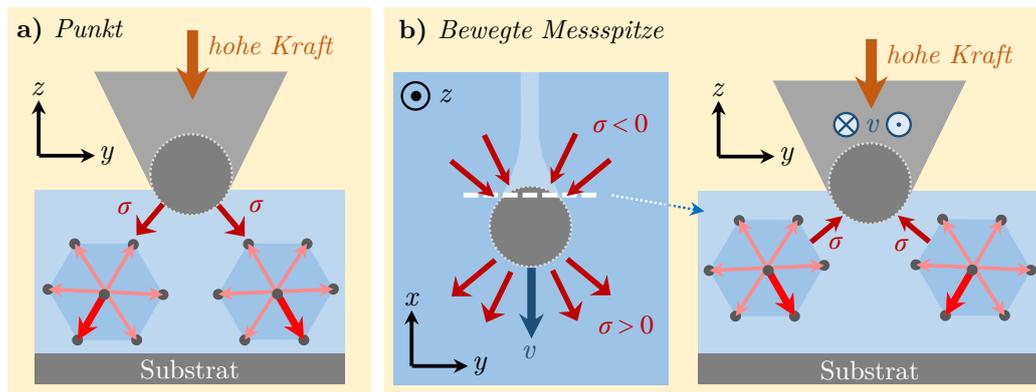


Abb. 5.30.: Skizzierte Druckrichtung und ferroelastische Ausrichtung der Einheitszelle/der Polarisation: a) Schalten eines Einzelpunktes, b) Schalten durch eine bewegte Messspitze (Perspektive von oben und Querschnitt entlang der weiß markierten Linie).

nur auf positiv elektrisch vorgepolte Bereiche beziehen, ist in Abb. F.25 (Seite 192) ergänzend ein Vergleich mit negativ vorgepoltem Bereich und in diesem fünf nebeneinander mechanisch gescannten Einzellinien gezeigt. Es wird eine Ausrichtung der Polarisation antiparallel zur *Slow-Scan*-Richtung realisiert, wie es experimentell bereits in Abschn. 5.1.3 beobachtet wurde.

Es kann festgestellt werden, dass durch viele, das Probenmaterial mechanisch beanspruchende, einzelne Scan-Linien große Bereiche einheitlicher lateraler Polarisation erzeugt wurden. Hierfür wurde der Begriff MECHANISCHES POLEN eingeführt.

5.2.4. Modell der Polarisationsausrichtung bei bewegter Messspitze

Ausgehend vom Modell des ferroelastischen Schaltens eines Einzelpunktes wird im Nachfolgenden eine Modellvorstellung für die Beobachtungen bei bewegter Messspitze diskutiert. Hierfür ist abermals die Druck- und Dehnungsverteilung der Probe um die Messspitze zu beachten, die qualitativ aus der Annahme einer homogenen Schicht folgt. Aufgrund der lamellaren Mikrostruktur ist die genaue Druck- und Dehnungsverteilung lokal unterschiedlich.

In Abschn. 5.2.2 wurde die Ausrichtung der Polarisation bei ruhender Messspitze entsprechend Abb. 5.30a durch einen Druck in die Probe und die resultierende Stauchung des Materials erklärt. Dieses Modell kann aufgrund der entgegengesetzten Polarisationsausrichtung bei bewegter Messspitze (siehe Abschn. 5.2.3) nicht zutreffen. Zur Erklärung wird wieder eine einzelne geschriebene Linie betrachtet. Der Flächeneffekt ergibt sich durch die Aneinanderreihung vieler Scan-Linien.

Bei bewegter Messspitze wird von einem negativen Druck – einem Zug – als Ursache für die Neuorientierung der Einheitszellen ausgegangen. Dieser entsteht aufgrund der Adhäsion des Polymermaterials an der Messspitze, wenn diese durch die Probe gezogen wird. Dies ist in Abb. 5.30b in der Perspektive von oben skizziert. Hinter der Messspitze entsteht ein zum Schreiben eines Einzelpunktes umgekehrtes Spannungsprofil, in dem das kristalline Material zur Spitze hin gezogen und senkrecht dazu gestaucht wird. Dadurch wird die Einheitszelle gedreht und die Polarisation richtet sich in Stauchungsrichtung aus, was dem beobachteten Verhalten entlang der Scan-Linien entspricht (siehe Abb. 5.27).

In der bisherigen Erklärung wurde eine Spitzenbewegung entlang der Kettenrichtung (*c*-Achse) angenommen, sodass sich die Polarisation senkrecht zur Scan-Linie ausgerichtet

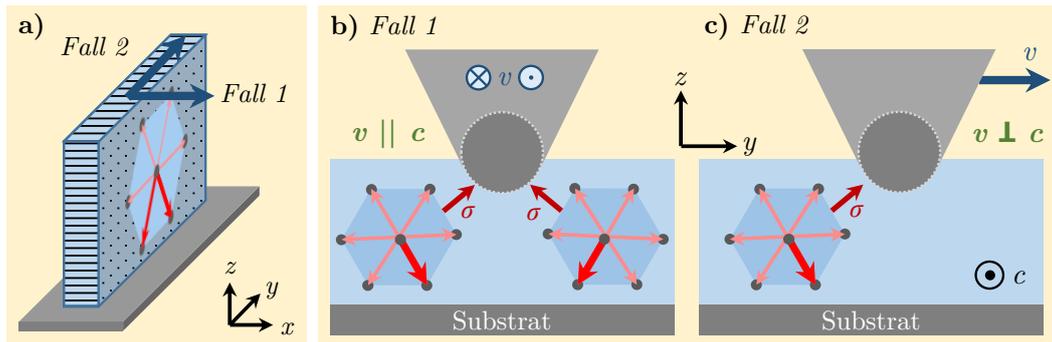


Abb. 5.31.: Fallbetrachtung: Druckrichtung und ferroelastische Ausrichtung der Einheitszelle/ der Polarisation, a) Skizzierte Bewegungsrichtung, b) Fall 1: bei Spitzenbewegung senkrecht zur Lamelle bzw. parallel zu den Ketten, c) Fall 2: parallel zur Lamellenkante bzw. senkrecht zu den Polymerketten.

hat. Da die Lamellenorientierung in der Schichtebene überwiegend zufällig verteilt ist, hat die Spitzenbewegung im Allgemeinen eine Komponente senkrecht zur Kettenrichtung. Im Folgenden werden deshalb die zwei Fälle der Spitzenbewegung senkrecht bzw. parallel zur Kettenrichtung betrachtet (siehe Abb. 5.31a). Im ersten Fall (Abb. 5.31b) bewegt sich die Spitze senkrecht zur Lamelle, parallel zur Ausrichtung der Ketten innerhalb des Kristalls (c -Ache) sowie senkrecht zur Polarisationssebene. Diese Richtung entspricht dem idealisierten Fall nach Abb. 5.30b, wobei die Polarisation zur mechanisch beanspruchten Scan-Linie hin orientiert wird. Beim flächigen Scannen wird die Polarisation folglich direkt zur *Slow-Scan*-Richtung ausgerichtet. Im zweiten Fall bewegt sich die Spitze nach Abb. 5.31a entlang der Lamellenkante, senkrecht zur Ausrichtung der Ketten und parallel zur Polarisationssebene. Entsprechend der Zugspannung müsste die laterale Polarisation für positive Vorpolarisation in die Richtung der Spitze gezogen werden (Abb. 5.31c). Die Polarisation sollte bei flächigem Scannen folglich in die *Fast-Scan*-Richtung ausgerichtet werden.

Im Normalfall liegen die Lamellen schräg zu den Scan-Linien. Es ist zu erwarten, dass sich die beiden Fälle anteilig überlagern. Der jeweilige Beitrag zur resultierenden Polarisation in der Ebene ist hierbei schwierig festzustellen. Die bisher vorgestellten Experimente zeigen, dass der Anteil der Bewegung parallel zur Lamelle (Fall 2) nicht entscheidend für die flächige Polarisationsausrichtung ist.³¹ Eine in Abb. 5.32 gezeigte experimentelle Beobachtung stützt diese Annahme nochmals. Eine Probenstelle wurde hierzu mit einer Spannung von +10 V elektrisch und anschließend mit einer Kraft von 120 nN mechanisch von links nach rechts gepolt. Im linken Bereich wurde die Kraft bei *Fast-Scan*-Bewegung nur nach unten (in *Trace*-Richtung) und im rechten Bereich nur nach oben (in *Retrace*-Richtung) an die Spitze angelegt (siehe Abb. 5.32d).

Die Abb. 5.32b und 5.32e zeigen das laterale PFM-Amplituden- und Phasenbild der Komponente P_x . Es ist keine Ausrichtung der P_x -Komponente erkennbar. Bei einer teilweisen Ausrichtung der Polarisation entlang der *Fast-Scan*-Richtung wäre eine Auswirkung zu erwarten gewesen (heller Phasenkontrast in einem und dunkler Phasenkontrast im anderen Bereich). In Abb. 5.32c und 5.32f sind die vergleichenden Aufnahmen in P_y -Richtung, der *Slow-Scan*-Richtung, dargestellt. In dieser Richtung sind in beiden Bereichen eine Amplitu-

³¹Es wurden auch Versuche durchgeführt, einzelne Lamellen mechanisch entlang ihrer Kante zu schalten (Fall 2). Eine Ausrichtung der lateralen Polarisation war nicht zu beobachten.

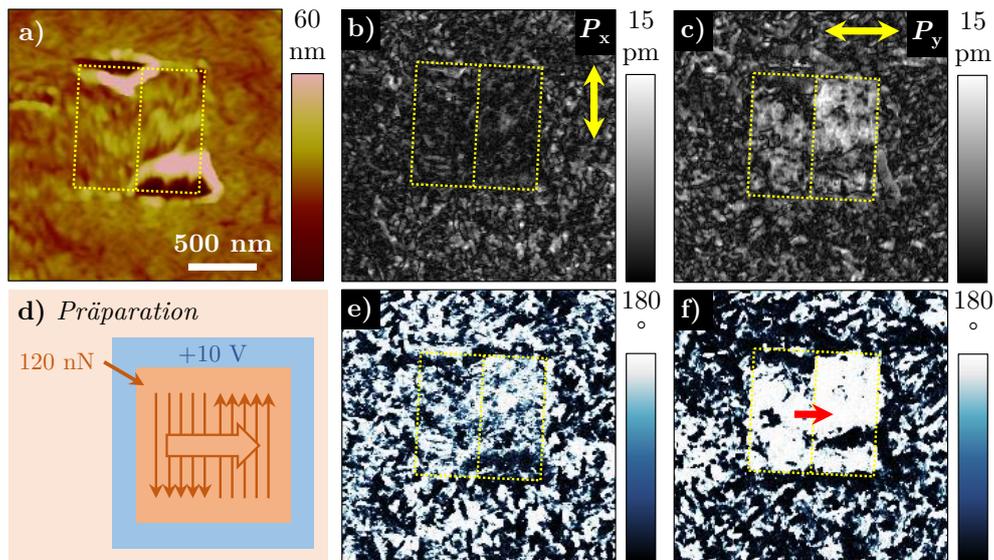


Abb. 5.32.: Mechanisches Polen mit angelegter Kraft nur in Trace- oder Retrace-Richtung: a) Höhenbild, d) Prinzipskizze, b) und e) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild in P_x -Richtung, c) und f) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild in P_y -Richtung (alle off-resonant).

denerhöhung sowie eine Ausrichtung der Phase zu erkennen.³² Als dominierender Effekt für die Polarisationsausrichtung wird dementsprechend die Bewegungskomponente parallel zur Kettenrichtung (senkrecht zur Lamelle, Fall 1) angesehen. Für eine Probe mit großflächig einheitlich in der Ebene ausgerichteten Lamellen würde man allerdings ein anderes Ergebnis erwarten, weil dann P_x und P_y nicht unabhängig voneinander wären.

Ebenfalls ist die Tiefe des ferroelastischen Schaltens in der Schicht von Interesse. Dies wird im Folgenden durch die Variation der Schichtdicke näher betrachtet.

5.3. Untersuchung weiterer Einflüsse

In den bisherigen Betrachtungen zum Mechanischen Polen wurden viele Einflussgrößen, wie z. B. der Linienabstand entlang der *Slow-Scan*-Richtung, die P[VDF-TrFE]-Schichtdicke, die Größe der Messspitze oder die *Slow*- und *Fast-Scan*-Geschwindigkeit, vorausgesetzt. In den folgenden Abschnitten wird der Einfluss einiger dieser Größen näher beleuchtet und diskutiert.

5.3.1. Variation der Schichtdicke

Die bisher gezeigten und mechanisch gepolten Bereiche wurden in rund 65 nm dicken P[VDF-TrFE]-Schichten untersucht (siehe Abschn. 3.2). Somit ist noch nicht bekannt, wie sich eine Veränderung der Schichtdicke auf das Mechanische Polen auswirkt. Ist die Ausrichtung der lateralen Polarisationskomponente nur bei bestimmten Schichtdicken möglich? Wie tief wird die Polarisation in der Ebene geschaltet?

³²Die dunklen Bereiche sind entsprechend des Höhenbildes (Abb. 5.32a) stark durch das Mechanische Polen aufgeraut worden.

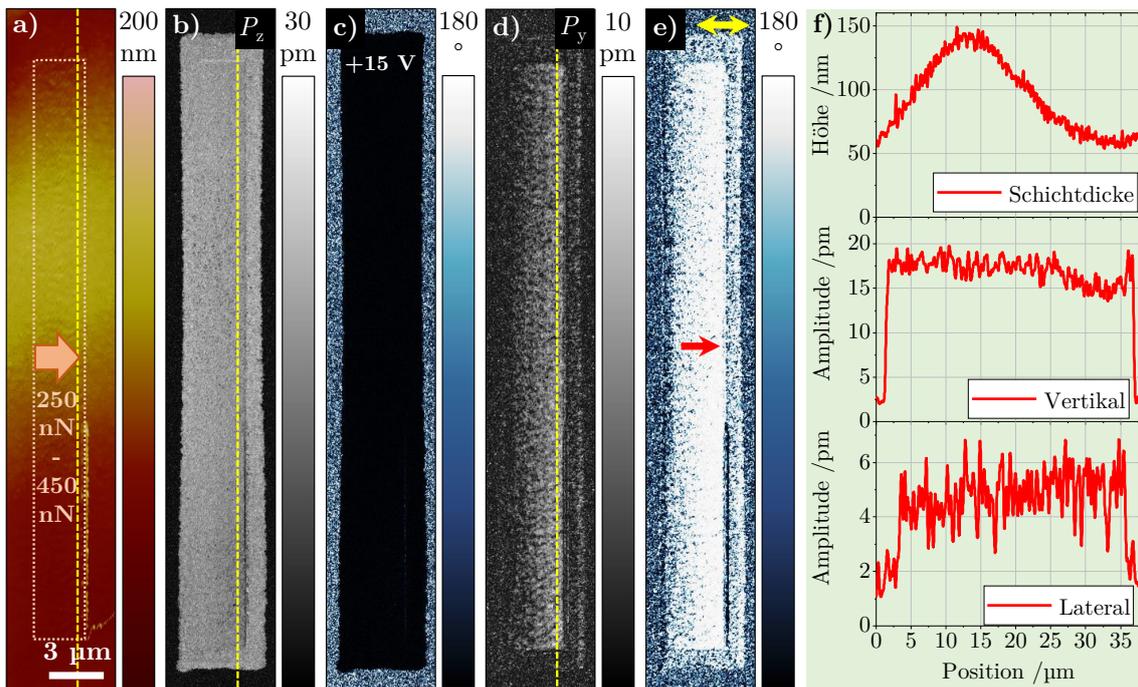


Abb. 5.33.: Schichtdickenabhängigkeit des Mechanischen Polens, a) Höhenbild – markiert ist der mechanische Polungsbereich, b) und c) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, d) und e) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (alle off-resonant), e) Linienprofile derselben Scan-Linie im Höhen- und den Amplitudensignalen (gelb gestrichelte Linien, Amplitudenkurven geglättet).

Im Folgenden wird hierzu ein Versuch in einem Probenbereich mit variierender Schichtdicke vorgestellt. Das Höhenbild dieses Bereiches ist in Abb. 5.33a dargestellt. Das Material weist in der Mitte des Bildes einen etwa 150 nm hohen Probenberg auf, wohingegen am oberen und unteren Bildrand die sonst übliche Schichtdicke vorherrscht.³³ Der Höhenverlauf kann im Linienprofil in Abb. 5.33f nachvollzogen werden, der entlang der im Höhenbild gelb markierten Linie gemessen wurde. Eine, über den Berg verlaufende, Fläche wurde mit +15 V elektrisch vorgepolt und anschließend mechanisch von links nach rechts gepolt.³⁴

Das vertikale PFM-Signal ist anhand von Amplituden- und Phasenbild in den Abb. 5.33b und 5.33c dargestellt. Im elektrisch gepolten Bereich ist der Phasenkontrast einheitlich schwarz, die Polarisation zeigt nach unten. Die Amplitude ist unabhängig von der Schichtdicke gleich groß (siehe Linienprofil in Abb. 5.33f). Die Probe ist somit vollständig vertikal geschaltet. Die leicht verringerte Amplitude im rechten Bereich des Linienprofils ist auf eine geringe Probenschädigung infolge des Mechanischen Polens zurückzuführen. Im mechanischen Polungsbereich ist die laterale PFM-Amplitude (siehe Abb. 5.33d) ebenfalls erhöht. Das laterale PFM-Phasenbild in Abb. 5.33e besitzt im mechanisch beanspruchten Bereich einen einheitlich hellen Farbkontrast. Die Polarisation zeigt nach rechts (roter Pfeil). Das Amplitudenprofil entlang der gelb markierten Linie ist in Abb. 5.33f ebenfalls dargestellt. Die laterale piezoelektrische Antwort ist im mechanisch beanspruchten Bereich nahezu kon-

³³Die Schichtdicke wurde anhand von nicht gezeigten, angrenzenden Löchern in der Schicht anhand des Substratverlaufes approximiert. Eine Unsicherheit von 10 – 20 nm ist hierbei nicht auszuschließen.

³⁴Die auf die Probe wirkende Messspitzenkraft wurde dabei schrittweise von 10 – 20 nN bis 450 nN erhöht. Die genaue Kraft sowie die Kraftabhängigkeit sind für die Aussage nicht von Bedeutung.

stant. Die Amplitude beträgt im Mittel rund 5 pm und ist weitgehend unabhängig von der Schichtdicke.³⁵ Bei großer Schichtdicke – im linken Bereich des Linienprofils – nimmt sie nur leicht um etwa 0,5 pm ab.

Das Mechanische Polen ist somit nicht nur bei einer Schichtdicke von ≈ 65 nm möglich, sondern kann auch bei bis zu 140 – 150 nm dicken P[VDF-TrFE]-Schichten nachgewiesen werden. Voraussetzung dafür ist nach wie vor eine einheitliche vertikale Vorpolarung, die durch eine geeignete Wahl der Spannung U_{DC} im Vorfeld garantiert werden muss (siehe vertikales PFM-Signal in Abb. 5.33b und 5.33c).³⁶ Dünnere Proben konnten nicht untersucht werden, da die minimale Schichtdicke geschlossener Schichten nur etwa 50 nm betrug (siehe Abschn. 3.2).

Die, in Abhängigkeit der Schichtdicke gemessene, laterale PFM-Amplitude (siehe Linienprofile in Abb. 5.33f) lässt außerdem einen weiteren Schluss zur Tiefe des Mechanischen Polens zu. Es ist nicht genau bekannt, bis zu welcher Tiefe die laterale Polarisationskomponente der P[VDF-TrFE]-Schichten neu ausgerichtet wird. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Schicht durch die mechanische Beanspruchung gepolt wird (im Beispiel nach rechts), da die, mittels lateraler Piezokraftmikroskopie in Schichten gemessene, piezoelektrische Antwort immer über deren gesamte Dicke gemittelt wird. Wäre die Polarisation nur bis zu einer gewissen Tiefe lateral ausgerichtet und darunter ungeordnet, würde dies zu einer signifikanten Amplitudenverringeringung führen, die im Linienprofil in Abb. 5.33f nicht festzustellen ist.

5.3.2. Variation des Zeilenabstandes

Die großflächige Ausrichtung der lateralen Polarisation beim Mechanischen Polen setzt voraus, dass die mechanisch geschriebenen einzelnen Scan-Linien in *Slow-Scan*-Richtung sehr nahe beieinanderliegen müssen. Für eine einheitliche Polarisationsausrichtung ist es zudem vorteilhaft, dass jeder Bereich mehrfach von der Messspitze beeinflusst wird (siehe Abschn. 5.2.3). Doch bei welchen Linienabständen wird die Polarisation in der ganzen Fläche mechanisch ausgerichtet?

Der hierfür verantwortliche Parameter ist der Zeilenabstand des mechanischen Polungsscans. Zur Untersuchung wurde er auf einer, in Abb. 5.34 gezeigten, mit +10 V elektrisch vorgepolteten Probenstelle gezielt von 8 nm bis 500 nm variiert (siehe Skizze in Abb. 5.34a). Hierzu sind mehrere Bereiche mechanisch von rechts nach links beansprucht worden. In den Abb. 5.34b bis 5.34i sind AFM-Höhen- und lateralen PFM-Phasenbilder aller Bereiche dargestellt. Die jeweiligen Linienabstände sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.³⁷ Ergänzend sind in Abb. F.26 (Seite 193) die vertikalen und lateralen LIV-*X*-Bilder des PFM-Signals dargestellt.

Bei großen Linienabständen von mehr als 60 nm sind die einzelnen Linien des Scans in den Höhenbildern zu erkennen. In den lateralen PFM-Phasenbildern sind die Flächen nicht einheitlich mechanisch gepolt, es sind nur Veränderungen entlang der Einzellinien sichtbar (analog den Linien-Scans in Abschn. 5.2.3). Bereits anhand von Abb. 5.27 wurde festgestellt, dass die laterale Polarisation nur maximal 50 nm um die jeweilige Scan-Linie ausgerichtet wird.

³⁵Das Rauschen ist sowohl auf die lokale Lamellenorientierung, die geringe Signalstärke sowie die zur Abbildung verwendete HQ:NSC18/Pt-Messspitze zurückzuführen und wird für die Erklärung vernachlässigt, da der Trend entscheidend ist.

³⁶Eine Spannung von +10 V ist für Schichten mit größerer Schichtdicke (> 100 nm) nicht ausreichend.

³⁷Die Linienabstände sind auf ganze Nanometer gerundet worden. Die Wahl der Linienabstände folgte aus der Anzahl der Scan-Zeilen einer Bildaufnahme bei festgelegter Bildgröße. Im **MFP3D** können als Linienanzahl nur Zweierpotenzen ausgewählt werden (z. B. 128, 256 oder 512 Linien).

Bereich	1	2	3	4
Zeilenabstand	8 nm	15 nm	31 nm	63 nm
Abbildung	5.34b	5.34c	5.34d	5.34e
Bereich	5	6	7	8
Zeilenabstand	95 nm	125 nm	250 nm	500 nm
Abbildung	5.34f	5.34g	5.34h	5.34i

Tab. 5.2.: Zeilenabstände zu den mechanisch beanspruchten Bereichen in Abb. 5.34b bis 5.34i.

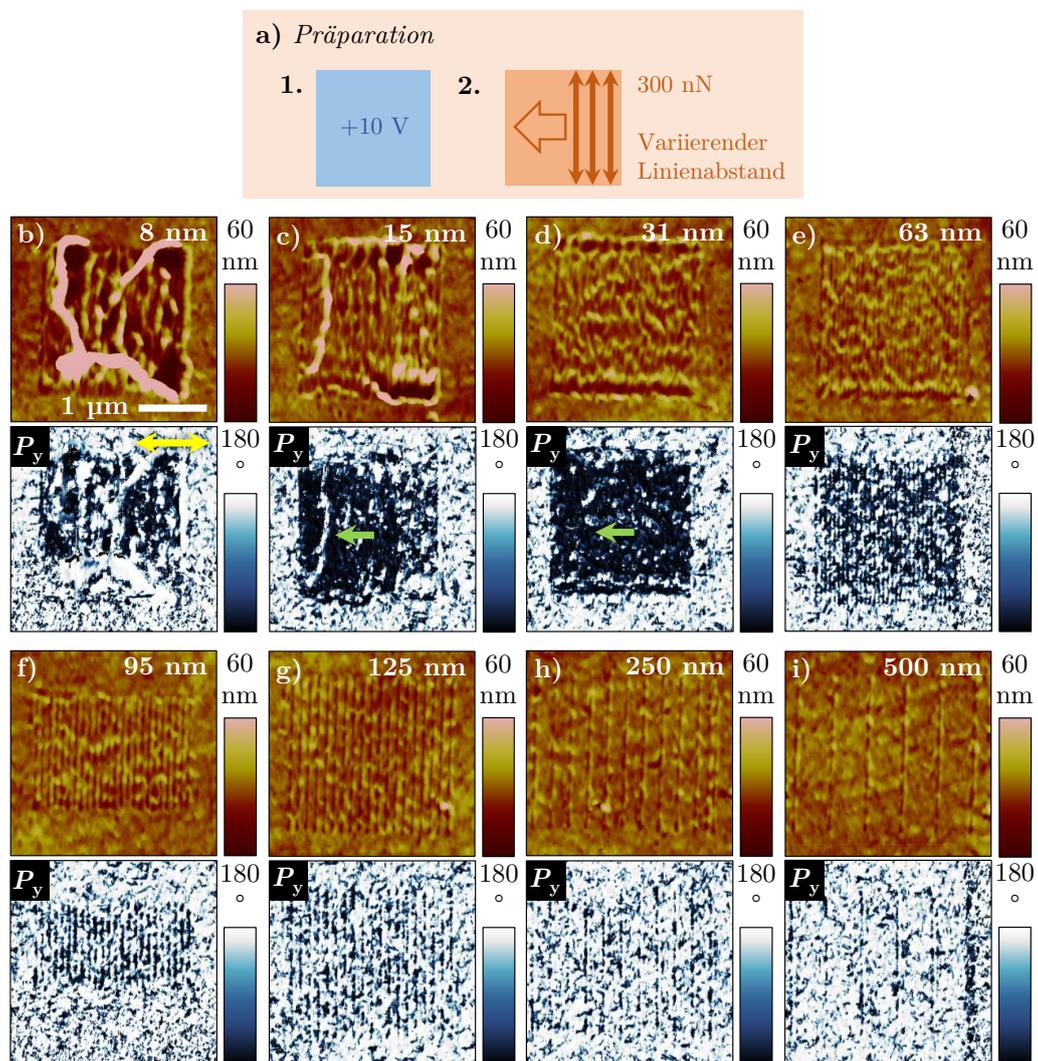


Abb. 5.34.: Mechanisches Polen mit unterschiedlichem Linienabstand in Slow-Scan-Richtung, a) Prinzipskizze – AFM-Höhenbilder (Tapping) und PFM-Phasenbilder (DART) mechanisch beanspruchter Bereiche mit einem Linienabstand von b) 8 nm, c) 15 nm, d) 31 nm, e) 63 nm, f) 95 nm, g) 125 nm, h) 250 nm und i) 500 nm.

Bei größerem Linienabstand ist folglich keine flächig einheitliche Polarisierung zu erwarten und auch nicht zu beobachten (Abb. 5.34e bis 5.34i). Bei näher aneinander mechanisch gescannten Linien (Zeilenabstände von rund 15 – 30 nm) ist der Phasenkontrast weitgehend einheitlich dunkel und die Polarisierung zeigt in der ganzen beanspruchten Fläche nach links. Einzelne helle Punkte sind auf eine leichte Störung der Oberfläche zurückzuführen. Bei sehr kleinen Linienabständen ist der laterale Phasenkontrast wiederum nicht mehr einheitlich, sondern gemischt hell und dunkel. Der in Abb. 5.34b gezeigte Bereich (8 nm Zeilenabstand beim Polungsscan) weist eine laterale Multidomänenstruktur auf. Dies ist mit einer verstärkten Schädigung der P[VDF-TrFE]-Oberfläche und einer Störung der kristallinen Struktur zu erklären, welche häufig bei sehr geringen Linienabständen beobachtet wurde.³⁸

Optimale Ergebnisse für die laterale Ausrichtung der Polarisierung beim Mechanischen Polen konnten bei Linienabständen von 15 nm bis 30 nm erzielt werden. Dies entspricht etwa der Größe vom Messspitzenradius, wodurch jeder Probenbereich mindestens zweimal eine Dehnung erfährt. Es ist zu vermuten, dass der zum Mechanischen Polen notwendige Zeilenabstand mit dem Messspitzenradius in Verbindung steht. Für die meisten Versuche ist ein Zeilenabstand von rund 20 nm gewählt worden – leicht geringer als der Messspitzenradius.

Ergänzend sei bemerkt, dass die Art der Linienführung für das Mechanische Polen nicht entscheidend ist. Bei vielen kommerziellen Rasterkraftmikroskopen (z. B. beim **NTEGRA Aura** und beim **MFP3D**) fährt die Messspitze auf derselben Linie hin und her, bevor sie zur nächsten Zeile wechselt. Die Scanner des **D3000** und des **Multimode 8** führen im Gegensatz dazu eine kontinuierliche *Slow-Scan*-Bewegung aus, sodass die Messspitze zickzack-artig über die Probe geführt wird. Die Linienführung beider Varianten ist in Abb. 5.35a skizziert und anhand von Kratzern in den Höhenbildern der Abb. 5.35b bis 5.35e für Linienabstände von 500 nm und 125 nm veranschaulicht. Bei großem Linienabstand (500 nm) sind die Einzellinien gut nachzuvollziehen (Abb. 5.35b und 5.35d). Schon bei Linienabständen von 125 nm sind in den Höhenbildern fast keine Unterschiede zwischen beiden Linienführungen sichtbar (Abb. 5.35c und 5.35e), obwohl noch keine einheitlich flächige Polarisierungsorientierung zu erwarten ist. Somit ist die kontinuierliche Bewegung des Scanners in *Slow-Scan*-Richtung bei einem Linienabstand von 20 nm vernachlässigbar und beide Formen der Linienführung erzeugen beim Scannen mit hoher Kraft eine einheitlich ausgerichtete Polarisierung. Einige, der in der Arbeit vorgestellten, Bereiche sind im **D3000** mit kontinuierlicher *Slow-Scan*-Bewegung mechanisch gepolt worden.³⁹

5.3.3. Variation der Kraft

Ein ebenfalls wichtiger Einflussparameter ist die, für das Mechanische Polen verwendete, Messspitzenkraft. So führt das Anlegen von nur 10 nN – z. B. zum Messen von PFM-Bildern – zu keiner Neuorientierung der lateralen Polarisationskomponente. In den bisherigen Betrachtungen wurden zudem verschiedene Kräfte für den mechanischen Polungsscan angegeben. Mit welchen Kräften ist Mechanisches Polen also durchführbar?

Zur Untersuchung wurde eine in Abb. 5.36 gezeigte Probenstelle mit +10 V elektrisch vorgepolt. Anschließend wurden vier, in einem Quadrat angeordnete, Bereiche mit derselben Messspitze, aber unterschiedlichen Kräften, mechanisch gepolt. Wie in Abb. 5.36b skizziert, wurden dabei 150 nN, 200 nN, 250 nN und 300 nN angelegt. Die vier Bereiche sind im

³⁸Möglicherweise durch eine zu häufige mechanische Beanspruchung direkt hintereinander. Es ist zu beobachten, dass die Flächen mit geringer werdendem Linienabstand rauer werden (vgl. Abb. 5.34b bis e).

³⁹Einer dieser Bereiche wird in Abb. 5.36 diskutiert.

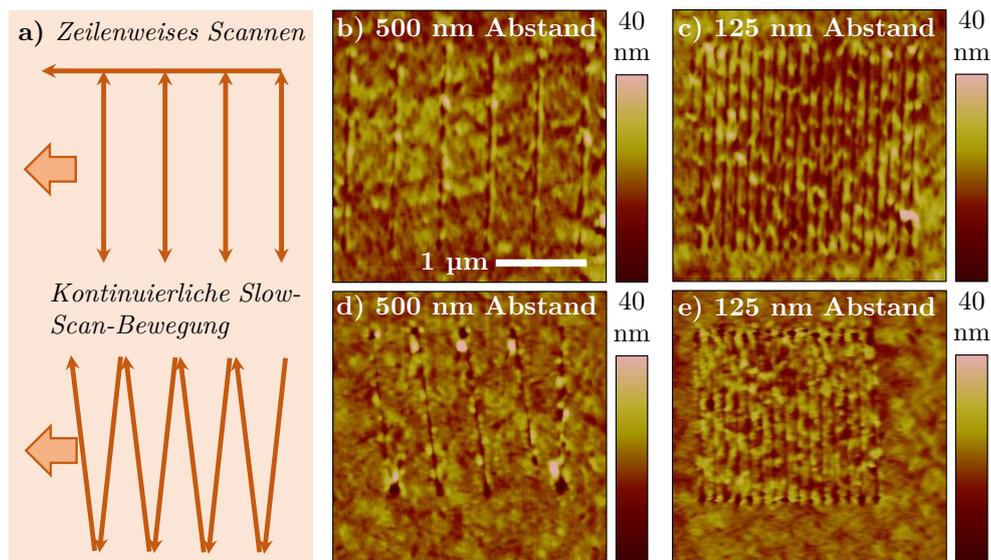


Abb. 5.35.: a) Skizzierte Linienführungen bei verschiedenen Rasterkraftmikroskopen, b) bis e) AFM-Höhenbilder mechanisch geschriebener Linien mit 500 nm und 125 nm Linienabstand bei zeilenweisem Scan, d) und e) AFM-Höhenbilder gekratzter Linien mit 500 nm und 125 nm Linienabstand, gemessen im *MFP3D* und im *D3000*.

Höhenbild (Abb. 5.36a) gelb markiert und weisen deutliche Unterschiede in der entstandenen *RMS*-Rauigkeit von $\approx 2,63$ nm (für eine Kraft von 150 nN) bis zu $\approx 4,80$ nm (300 nN) auf. Die Abb. 5.36c und 5.36f zeigen das vertikale PFM-Amplituden- und Phasenbild. Der Phasenkontrast ist einheitlich dunkel. Die Polarisation zeigt durch die positive Vorpolung nach unten. Abhängig von der angelegten Messspitzenkraft ist die vertikale Amplitude jedoch etwas verringert. Insbesondere wurde die Orientierung der vertikalen Polarisation bei höheren Kräften gestört, so erscheint die vertikale PFM-Amplitude im Vergleich zu den nur elektrisch gepolten Umgebungsbereichen bei Kräften von 250 nN und 300 nN etwas dunkler. Demgegenüber sind die vertikalen Amplituden der, mit Kräften von 150 nN und 200 nN mechanisch gepolten, Bereiche nahezu unverändert.

Die Abb. 5.36d und 5.36g zeigen das laterale PFM-Amplituden- und Phasenbild der Probenstelle. Der Phasenkontrast ist nicht in allen vier Bereichen einheitlich hell. Der, mit 150 nN geschriebene, Bereich weist ebenso wie der, mit 300 nN geschriebene, Bereich keine eindeutige Farbe auf. Hier ist lediglich eine leichte Vorzugsorientierung der Polarisation nach rechts zu erkennen. Die, mit 200 nN und 250 nN geschriebenen, Bereiche besitzen hingegen einen nahezu einheitlich hellen Farbkontrast. Die Polarisationskomponenten in der Ebene zeigen nahezu vollständig nach rechts. Auch anhand der gemessenen lateralen PFM-Amplituden ist erwiesen, dass die Bereiche erfolgreich mechanisch gepolt wurden. Abbildung 5.36e zeigt die mittlere Amplitudenverstärkung der vier Bereiche im Vergleich zum mechanisch nicht gepolten Bereich (mittlere Amplitude ≈ 8 nm) in Abhängigkeit von der verwendeten Messspitzenkraft. Die höchste Amplitudenverstärkung von rund 3,5 ist in dem Bereich zu vermerken, der mit 200 nN mechanisch beansprucht wurde. Mit größer sowie kleiner werdender Kraft wird die PFM-Amplitude entlang der *Slow-Scan*-Richtung kleiner und somit der Anteil, der einheitlich in der Ebene ausgerichteten, Polarisation geringer. Es ist zu bemerken, dass die gemessene Amplitudenverstärkung von verschiedenen Faktoren

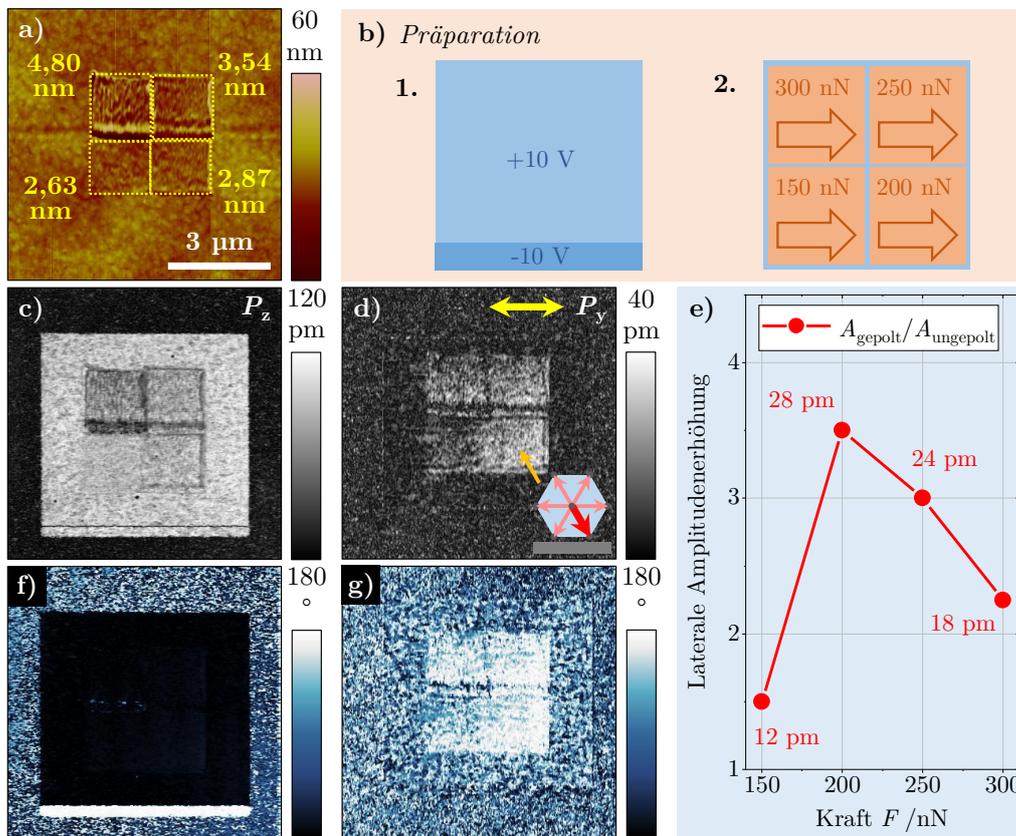


Abb. 5.36.: Mechanisches Polen mit vier verschiedenen Kräften, a) AFM-Höhenbild, eingezeichnet sind die vier mechanisch gepolten Bereiche und deren RMS-Rauigkeiten, b) Prinzipskizze, c) und f) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, d) und g) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (alle off-resonant, $U_{AC} = 2,12\text{ V}$), e) laterale Amplitudenverstärkung in Abhängigkeit von der zum Mechanischen Polen verwendeten Kraft – die laterale Amplitude wurde anhand von Line-Scans ermittelt.

abhängt und als Richtwert zu verstehen ist.⁴⁰ Bei ungünstig gewählten Kräften werden nur minimale Amplitudenerhöhungen erzielt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein Bereich optimaler Kraft für das Mechanische Polen existiert, in dem die laterale Polarisationskomponente maximal ausgerichtet wird und auch die vertikale Polarisationskomponente nicht gestört ist. Ist die, zum Polen verwendete, Kraft zu gering, werden keine ausreichend hohen Dehnungen erzeugt, um die Polarisation zu schalten. Wird die Kraft zu hoch gewählt, werden die kristalline Struktur und die vertikale Orientierung der Polarisation gestört. Als Folge ist auch die Polarisation in der Ebene nur unvollständig ausgerichtet.

Die, zum Mechanischen Polen angelegte, Spitzenkraft ist ein wichtiger Faktor, besitzt aber auch verschiedene Abhängigkeiten. Die notwendige Kraft hängt z. B. stark vom Zustand und der Art der verwendeten Messspitze ab.

⁴⁰Die Amplitudenverstärkung hängt insbesondere vom Rauschen (Wahl der LIV-Parameter), dem verwendeten PFM-Modus und der verwendeten Messspitze ab (siehe Abb. F.11).

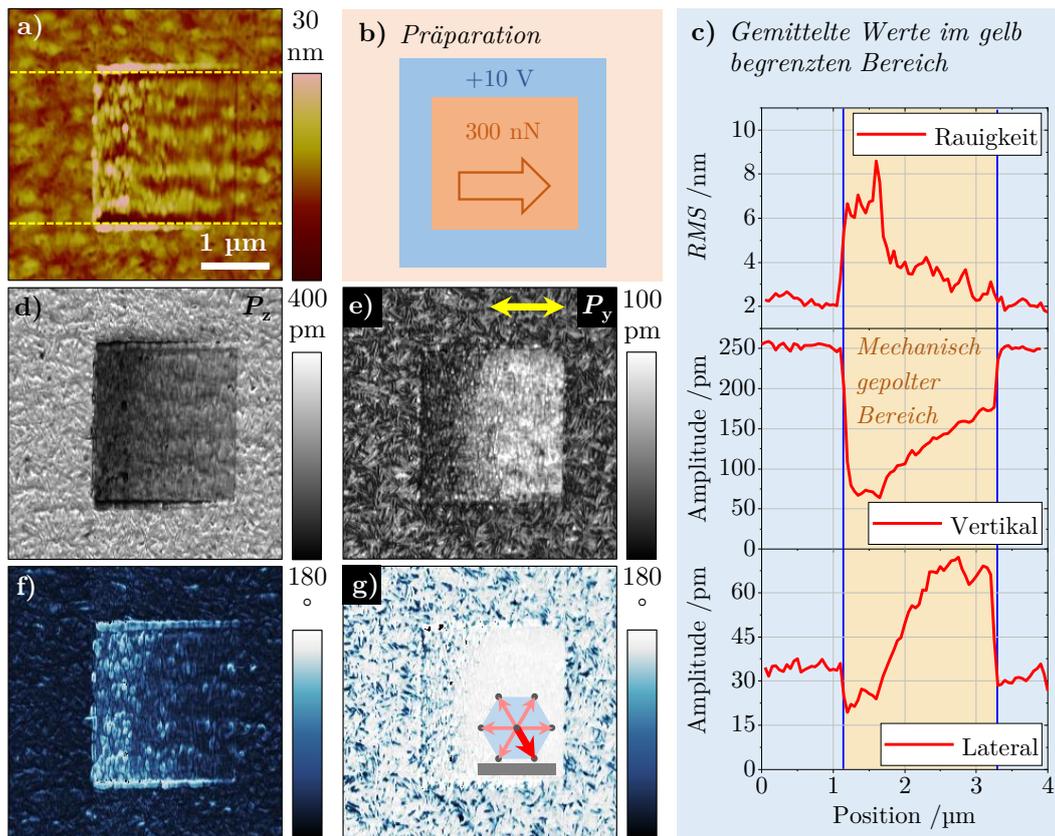


Abb. 5.37.: Veränderung der Qualität der Messspitze während des Mechanischen Polens, a) AFM-Höhenbild, b) Prinzipskizze, c) Mittelwerte der RMS-Rauigkeit sowie der vertikalen und lateralen PFM-Amplitude in Abhängigkeit von der Bildposition von links nach rechts (siehe Fußnote 41), d) und f) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, e) und g) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (alle resonant).

5.3.4. Veränderung der Spitzenqualität

Mehrfach wurde beobachtet, dass sich die Qualität der Messspitze während eines Scans verändert hat. Dies ist nicht nur anhand von – sich im Höhenbild vergrößernden – Strukturen zu sehen, sondern es wurden, durch eine sich verändernde Spitze bei gleichbleibender Kraft, einige Bereiche mechanisch gepolter und andere nicht.

Ein Beispiel ist in Abb. 5.37 dargestellt. Die Probenstelle wurde mit einer Spannung von +10 V gepolt. Anschließend wurde ein Scan mit einer Kraft von 300 nN von links nach rechts durchgeführt (siehe Abb. 5.37b). Im Höhenbild in Abb. 5.37a ist zu erkennen, dass die Oberfläche, obwohl überall die gleiche Kraft anlag, zu Beginn des Mechanischen Polens (links) deutlich stärker aufgeraut wurde, als weiter rechts. Zur Quantifizierung ist das Rauigkeitsprofil der Probe in Abb. 5.37c in Abhängigkeit von der Bildposition dargestellt.⁴¹ Der mechanisch gepolter Bereich ist durch blaue Linien begrenzt. Der *RMS*-Wert der Umgebung beträgt etwa 2 nm. Im mechanisch beanspruchten Bereich sinkt er von ≈ 7 nm links auf ≈ 3 nm

⁴¹Es wurden jeweils 50 nm breite Bereiche innerhalb der gelb in Abb. 5.37a eingezeichneten oberen und unteren Bereichsgrenzen ausgewertet (Bestimmung des *RMS*-wertes bzw. des Bildmittelwertes) und in Abhängigkeit der lateralen Bildposition als Profil dargestellt.

rechts durch die Veränderung der Spitzenqualität ab. Dies hat ebenso Auswirkungen auf die piezoelektrische Antwort der Probe in diesem Bereich. In den Abb. 5.37d und 5.37f sind Amplituden- und Phasenbild des vertikalen PFM-Signals und in Abb. 5.37e und 5.37f dieselben Kanäle des lateralen PFM-Signals dargestellt. Durch die lokale Störung der Topographie und der kristallinen Struktur (links im mechanisch beanspruchten Bereich) ist die vertikale Amplitude im Vergleich zum rein elektrisch gepolten Bereich um mehr als 70 % bis 80 % verringert, wie im Amplitudenprofil in Abb. 5.37c (im Vergleich mit der Rauigkeit) abgelesen werden kann. Im rechten, glatten Bereich ist die vertikale Amplitude nur leicht, um etwa 20 %, gestört. Dort ist der Phasenkontrast nahezu einheitlich dunkel.⁴²

Die laterale PFM-Amplitude ist im linken Bereich, der mechanisch beanspruchten Fläche, ebenfalls verringert und sogar kleiner als die Umgebungsamplitude. Dies spricht für eine große Unordnung der Polarisation (siehe Amplitudenprofil in Abb. 5.37c). In diesem Bereich weist auch das laterale Phasenbild auf eine Multidomänenstruktur hin. Je geringer die Probenschädigung durch den mechanischen Scan und je glatter die Probe ist (rechter Bereich), umso größer ist die piezoelektrische Antwort in der Ebene ausgeprägt. Die laterale Amplitude steigt auf bis zu 70 pm (resonante Messung) an, wodurch in diesem Bereich auch der laterale Phasenkontrast einheitlich hell und die Probenpolarisation in der Ebene einheitlich nach rechts orientiert ist.

Um die Veränderung der Spitzenqualität zu untersuchen, wurde der Radius der, zum Mechanischen Polen verwendeten, Messspitze im Anschluss an den Polungsscan gemessen. Eine deutliche Vergrößerung von standardmäßig rund 25 – 30 nm (siehe Anhang B) auf 60 nm bis 100 nm war festzustellen. Der Radius der Messspitze wurde somit, aufgrund der Verschmutzung, mehr als verdoppelt.⁴³ Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass der, für das Mechanische Polen zu berücksichtigende, Einflussfaktor primär der mechanische Druck, die angelegte Kraft pro Fläche, und somit nur indirekt die Kraft an sich ist. Die Kontaktfläche von Messspitze und Probe wird wiederum durch den Spitzenradius bestimmt, sodass die zum Polen notwendige Kraft für jede Messspitze individuell ist⁴⁴ und zudem vom Grad ihrer Verschmutzung abhängt. Aufgrund dessen sind in den bisherigen Untersuchungen immer verschiedene – auf die jeweilige Messspitze angepasste – Kräfte beim Mechanischen Polen angelegt worden.

5.3.5. Gezielte Variation des Spitzenradius

Aus den bisherigen Beobachtungen entsteht nun die Frage, in welchem Zusammenhang das erfolgreiche Mechanische Polen zu den Radien der unterschiedlichen Messspitzen steht. Gibt es einen bestimmten Druck-Bereich, der zur optimalen Ausrichtung der lateralen Polarisationskomponente führt?

Festgestellt wurde bereits, dass bei konstanter Kraft, aber größer werdender Spitze (z. B. durch Verschlechterung der Spitzenqualität) scheinbar geringere Störungen der Oberfläche, ebenso wie eine unterschiedlich starke laterale Orientierung der Polarisation, die Folge sind (Abb. 5.37). Zur systematischen Untersuchung der Abhängigkeit vom Messspitzenradius

⁴²Die hellen Punkte in der Phase sind Topographieartefakte durch das Messen im resonanten Modus. Durch das resonante PFM sind auch die absoluten Amplituden sowie die Amplitudenverringernungen nur als Richtwerte zu betrachten.

⁴³Eine weitere Möglichkeit ist auch eine verstärkte Abstumpfung der Messspitze durch Abnutzung der Platinbedampfung, auch wenn dies auf dem weichen Polymer nicht sehr wahrscheinlich ist.

⁴⁴Zumeist ergeben sich für Messspitzen derselben Box (im selben Herstellungsprozess erstellt) ähnliche Werte.

Spitze	Spitzenradius	Grundfläche anhand Spitzenradius	Kontaktfläche bei 5 nm Eindringtiefe
1	12 nm	450 nm ²	300 nm ²
2	52 nm	8500 nm ²	1600 nm ²

Tab. 5.3.: Eigenschaften der für den druckabhängigen Versuch verwendeten Messspitzen.

wurden zwei, in Abb. 5.38 dargestellte, mit +10 V elektrisch gepolte Bereiche mit jeweils einer anderen Messspitze desselben Typs (HQ:CSC17/Pt) mechanisch beansprucht. Die zweite Messspitze wurde von S. Wisotzki (Fachgruppe *Optik*) mit einer zusätzlichen 30 nm dicken Platinschicht besputtert. Somit standen zwei Cantilever mit demselben Oberflächenmaterial (Platin), aber stark unterschiedlichen Radien zur Verfügung. Eine Übersicht der gemessenen Spitzenradien für die Spitzen **1** und **2** ist in Tabelle 5.3 gegeben. Des Weiteren sind, aus den Radien errechnete, Kontaktflächen A_{Kontakt} mit der Probe zusammengefasst – 1. direkt bezogen auf den Spitzenradius, sowie 2. für den Fall, dass die jeweilige Messspitze 5 nm tief in die Probe eindringt. Das Messprinzip für den Spitzenradius sowie ein Querschnitt beider Spitzen sind zur Ergänzung in Abb. F.27 (Seite 194) gezeigt.

Die Scans mit hoher Kraft wurden entsprechend Abb. 5.38b für beide Messspitzen von links nach rechts durchgeführt. Die Spitzenkraft wurde dabei sukzessive in 15 Schritten erhöht, um jeweils den kompletten Kraftbereich der Polarisationsausrichtung in der Ebene zu ermitteln. Im oberen Bereich, der mit Spitze **1** mechanisch beansprucht wurde, wurde die Kraft von 25 nN bis 375 nN in 25 nN-Schritten erhöht. Der untere Bereich wurde von Spitze **2** mit Kräften von 150 nN bis 850 nN (in 50 nN-Schritten) beansprucht.⁴⁵ Im Höhenbild in Abb. 5.38a sind beide Bereiche gelb markiert. Die Oberflächenrauigkeit nimmt jeweils von links nach rechts (mit steigender Kraft) zu. Dies ist quantitativ auch anhand des *RMS*-Rauigkeitsprofils in Abb. 5.38e zu beobachten.⁴⁶ Es bleibt zu bemerken, dass sich die Qualität von Spitze **1** beim Scannen mit einer Kraft von etwa 250 nN verschlechtert hat. Hierdurch kam es zur Veränderung der Kontaktfläche durch Spitzenverbreiterung und zur Verringerung der resultierenden *RMS*-Oberflächenrauigkeit (siehe Markierung in Abb. 5.38a und 5.38e).

In den Abb. 5.38c und 5.38d ist das laterale PFM-Signal anhand von Amplituden- und Phasenbild dargestellt. In beiden mechanisch beanspruchten Bereichen weisen Teilflächen einen einheitlich hellen Phasenkontrast auf. Somit wurde die Probe jeweils teilweise mechanisch gepolt. Bei geringeren Kräften (links) reicht der, durch die Messspitze ausgeübte, mechanische Druck nicht aus, um die Polarisation lateral zu schalten. Bei größeren Kräften (rechts) ist die kristalline Struktur irreversibel geschädigt und die Probe stark aufgeraut worden. Dementsprechend herrscht auch dort eine Unordnung der Polarisation. Eine ergänzende Gegenüberstellung beider mechanisch beanspruchter Bereiche ist in Abb. F.28 (Seite 195) dargestellt. Sie ist mit den vertikalen PFM-Bildern erweitert, anhand derer auch die Verringerung der vertikalen Ordnung der Polarisation bei hohen Kräften nachvollzogen werden kann.

Die jeweiligen Amplitudenerhöhungen gegenüber dem mechanisch nicht beanspruchten Bereich (mittlere Amplitude rund 10,5 pm) sowie die dazugehörigen Phaseninformationen

⁴⁵Beim Beanspruchen beider Bereiche war nur die Kraft unterschiedlich. Alle anderen Messparameter (z. B. Linienabstand, Geschwindigkeit, Bildgröße) waren identisch.

⁴⁶Für die Profile wurden jeweils die ganzen, mit gleicher Kraft beanspruchten Bereiche bzgl. *RMS*-Rauigkeit analysiert.

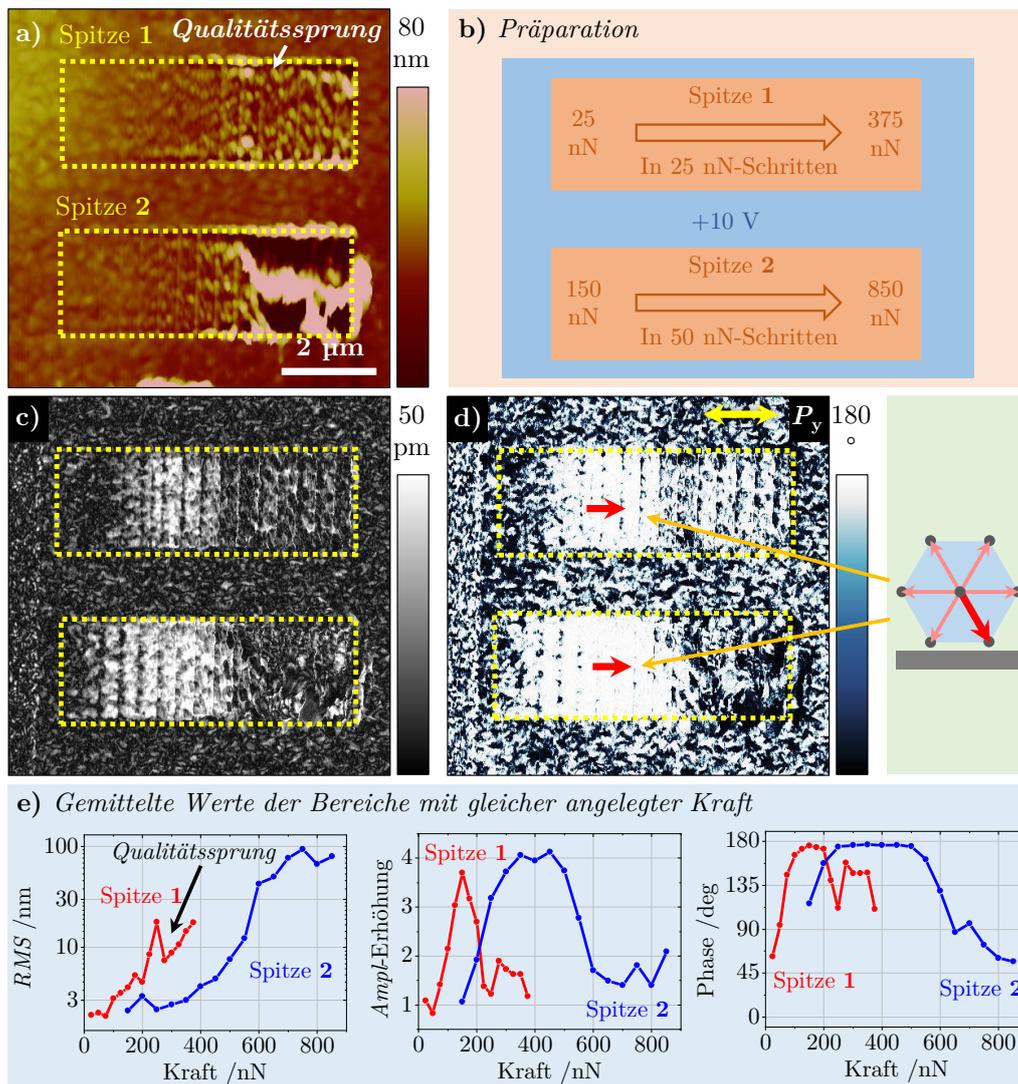


Abb. 5.38.: Mechanisches Polen mit zwei verschiedenen Messspitzen (siehe Tab. 5.3) und verschiedenen Kräften, a) AFM-Höhenbild, b) Prinzipskizze, c) und d) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (off-resonant) mit resultierender Polarisationsrichtung in der Ebene, e) RMS-Rauigkeit sowie PFM-Amplitudenerhöhung und PFM-Phase in Abhängigkeit von der angelegten Kraft.

sind in Abb. 5.38e, ebenfalls als Profil in Abhängigkeit von der anlegten Kraft, dargestellt.⁴⁷ Bei bestimmten Kräften führt die mechanische Beanspruchung mit beiden Messspitzen zu einer vierfachen Amplitudenerhöhung sowie zu einer lateralen PFM-Phase von rund 180° , weshalb die Probe in diesen Bereichen nahezu vollständig lateral orientiert ist. Nimmt man Flächen mit einer mittleren Phase von mehr als 170° als vollständig orientiert an, so wurde die laterale Polarisationskomponente durch Spitze 1 mit Kräften von rund 100 nN bis 200 nN und durch Spitze 2 mit Kräften von rund 250 nN bis 500 nN einheitlich ausgerichtet und der Probenbereich bei diesen Kräften mechanisch gepolt (nach unten rechts, siehe Kristallmodell

⁴⁷Hierzu wurde die Amplitude sowie die Phase in den Bereichen gleicher angelegter Kraft gemittelt und aufgetragen.

an Abb. 5.38d). In diesem Bereich ist auch die Amplitudenerhöhung am größten.

Folglich ist die, zum Mechanischen Polen notwendige, Kraft vom Spitzenradius abhängig und somit auch variierbar. Da die genaue Dehnungs- und Druckverteilung unter der Messspitze sowie deren Eindringtiefe nicht bekannt sind, sind Angaben über den mechanischen Druck σ , der grob vereinfacht als Verhältnis von Messspitzenkraft F zur Kontaktfläche A_{Kontakt} nach

$$\sigma = \frac{F}{A_{\text{Kontakt}}} \quad (5.3)$$

berechnet werden kann, nur als Richtwerte zu verstehen. Des Weiteren wird grob vereinfachend angenommen, dass die Spitze bei allen Kräften dieselbe Eindringtiefe in die Probe aufweist. Verwendet man die, in Tab. 5.3 angegebene, Kontaktfläche für 5 nm Eindringtiefe, wird die Polarisierung mit Spitze **1** bei rund $3,3 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ bis $6,6 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ und mit Spitze **2** bei rund $1,6 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ bis $3,1 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ einheitlich in der Ebene ausgerichtet. Zwischen den Druckbereichen beider Messspitzen gibt es keine Übereinstimmung. Es ist aber zu schlussfolgern, dass für erfolgreiches Mechanisches Polen mechanische Drücke im Bereich einiger 10^8 N/m^2 aufgebracht werden müssen.

Nimmt man im Folgenden ein konstantes Verhältnis der Kontaktflächen beider Messspitzen bei gleichen Kräften an und geht davon aus, dass sich die Eindringtiefe der Messspitze in die Probe mit steigender Kraft erhöht, so können die resultierenden *RMS*-Rauigkeiten und PFM-Signale (vgl. Abb. 5.38e) besser verglichen werden. In Abb. 5.39 sind deren Profile nunmehr in Abhängigkeit von einem normierten mechanischen Druck dargestellt. Unter der Annahme, dass die Probenkontaktfläche von Spitze **2** dem Zweieinhalbfachen derer von Spitze **1** entspricht, überlappen sich die Druckbereiche der mechanisch gepolten Flächen nahezu vollständig. Bei Drücken von rund 0,9 a.u. bis 2,1 a.u. ist die laterale Polarisationskomponente der, mit beiden Messspitzen geschriebenen, Bereiche einheitlich orientiert (Phase größer als 170°). Der markierte Sprung in den roten Kurven von Spitze **1** bei einem Druck von 2,5 a.u. ist durch die bereits diskutierte Qualitätsabnahme bei einer Kraft von 250 nN begründet. Bei mechanischen Drücken bis zu diesem Wert sind die Verläufe beider Kurven für alle Profile (*RMS*-Rauigkeit, Amplitudenerhöhung und Phase) sehr ähnlich.

Zusammenfassend ist demnach festzustellen, dass für eine vollständige Ausrichtung der lateralen Polarisationskomponente spitzunenabhängig ähnliche Drücke herrschen müssen. Das Phänomen des Mechanischen Polens ist demnach als Druck- und nicht als Kraft-induziert zu beschreiben. Entsprechend ist auch die Möglichkeit der Verwendung von Messspitzen mit sehr großen Spitzenradien und Kontaktflächen gegeben, sofern die nötigen Wechselwirkungskräfte im AFM erzeugt werden können. Somit würde auch der Linienabstand in *Slow*-Scan-Richtung vergrößert und die zum Polen aufzubringende Zeit verringert werden können.⁴⁸

Anhand der, in Abb. 5.39 dargestellten, Kurven ist bei Betrachtung größerer Kräfte zu bemerken, dass die mittlere Phaseninformation sowie die Amplitudenerhöhung von der erzeugten Oberflächenrauigkeit – vom *RMS*-Wert – abhängen. Im Vergleich der beiden grün gekennzeichneten Punkte auf der roten Messkurve, deren Flächen die gleichen *RMS*-Rauigkeiten (entstanden aufgrund der Qualitätsverschlechterung der Messspitze **1** beim mechanischen Beanspruchen) aufweisen, sind sowohl die Amplitudenerhöhung als auch die Phaseninformation nahezu identisch.

⁴⁸Im Rahmen der Dissertation wurde auch ein mechanischer Polungsversuch mit einer Messspitze mit 150 nm Spitzenradius durchgeführt, der ebenfalls zur Ausrichtung der lateralen Polarisationskomponente führte.

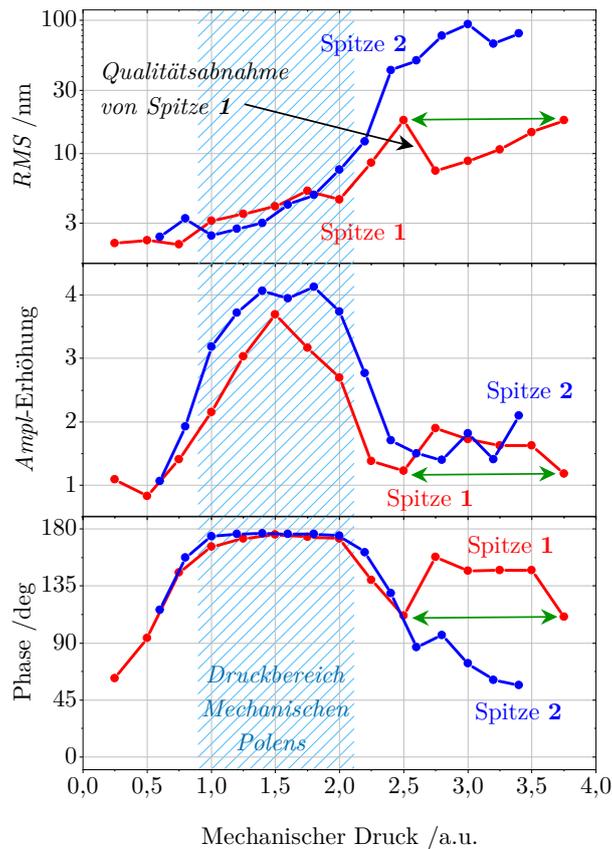


Abb. 5.39.: Abhängigkeit der *RMS*-Rauigkeit sowie der lateralen PFM-Amplitudenerhöhung und Phase der aus Abb. 5.38e entnommenen Daten vom relativen Druck, der blau markierte Bereich weist auf erfolgreiches Mechanisches Polen hin, die grünen Pfeile sind im Text diskutiert.

5.3.6. Abhängigkeit des Mechanischen Polens von der Rauigkeit

Die bisherigen Beobachtungen der Abschnitte 5.3.2 bis 5.3.5 zeigen, dass die laterale Polarisation nach mechanischer Beanspruchung insbesondere bei stark aufgerauten Probenoberflächen nicht ausgerichtet ist. Zudem scheint das laterale piezoelektrische Verhalten der Probe mit dem *RMS*-Wert des Höhenbildes zu korrelieren (siehe Abb. 5.39). Kann man die Oberflächenrauigkeit eines Probenbereiches nach dem Mechanischen Polen also als Richtwert für eine einheitlich orientierte laterale Polarisation verwenden?

Hierzu wird im folgenden Abschnitt die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Polarisationsausrichtung in der Ebene anhand der *RMS*-Werte an verschiedenen, bereits untersuchten Stellen diskutiert. Rund 200, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit mechanisch beanspruchten Bereiche, wurden dazu bezüglich ihrer Oberflächenrauigkeit vermessen.⁴⁹ Für jede dieser Flächen wurde entschieden, ob der laterale Phasenkontrast vollständig hell bzw. dunkel oder nicht einheitlich ist und die Flächen somit mechanisch gepolt wurden oder nicht. Die

⁴⁹Vermessen wurden die meisten, im Rahmen der Arbeit gepolten, Flächen. Einzelne Flächen konnten nicht ausgewertet werden, da sie z. B. vollständig zerstört, überschrieben oder durch benachbarte Flächen beeinflusst wurden. Bei der Ermittlung der *RMS*-Werte wurden an den Kanten zusätzlich aufgeraute Bereiche nicht einbezogen, um eine Verfälschung dadurch zu vermeiden.

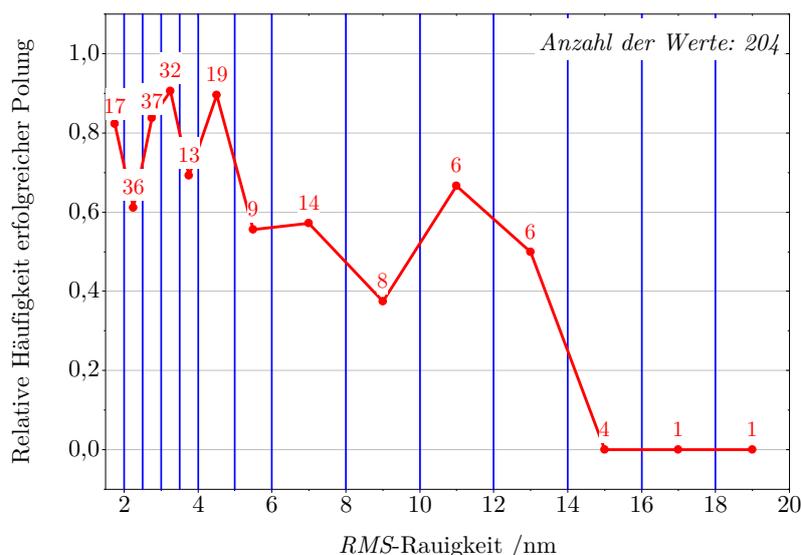


Abb. 5.40.: Relative Häufigkeit erfolgreicher Mechanischer Polung in Abhängigkeit von der resultierenden Oberflächenrauigkeit – die roten Zahlen geben die Anzahl der berücksichtigten Werte in den blau abgegrenzten Bereichen an.

ermittelten *RMS*-Werte wurden ähnlich eines Histogramms zu Bereichen zusammengeführt, deren Größe so festgelegt wurde, dass jeweils möglichst viele Flächen zusammengefasst sind. Für die relative Häufigkeit ist die Anzahl der jeweils geschalteten Flächen ins Verhältnis zur Anzahl der ausgewerteten Flächen in den einzelnen *RMS*-Bereichen gesetzt worden. Das Ergebnis ist in Abb. 5.40 dargestellt. Die *RMS*-Bereiche sind durch blaue Linien getrennt. Die roten Zahlen geben jeweils die Anzahl der, in den Bereichen ausgewerteten, Flächen an.

Den Kurvenverlauf betrachtend, sinkt die Häufigkeit erfolgreichen Mechanischen Polens mit steigender Oberflächenrauigkeit. Besonders viele Flächen konnten bis zu *RMS*-Werten von ca. 5 nm ausgewertet werden. In diesem Bereich sind ca. 80 % der mechanisch bearbeiteten Flächen auch mechanisch gepolt worden. Mit wachsender Rauigkeit nimmt die Anzahl der geschalteten Flächen ab – bei *RMS*-Rauigkeiten von mehr als 12 nm sinkt die Häufigkeit stark. Hier konnten jedoch nur wenige Werte gesammelt werden, da nicht viele mechanisch bearbeitete Flächen eine so hohe Rauigkeit aufwiesen.⁵⁰

Im Mittel besitzt die Oberfläche im Ausgangszustand (Umgebungsbereiche um mechanisch beanspruchte Flächen) eine *RMS*-Rauigkeit von rund $2,5 \pm 0,5$ nm. Dementsprechend ist nach Abb. 5.40 eine nur leichte Aufrauung der Oberfläche im Vergleich zur Umgebung als vorteilhaft für ein erfolgreiches Mechanisches Polen zu bewerten. Die Rauigkeit der nicht mechanisch beanspruchten Flächen streut in den vermessenen Bildern aufgrund lokaler Unterschiede der Lamellenstruktur jedoch relativ stark. Zusätzlich beeinflussen unterschiedliche Messspitzen und deren Qualität die gemessenen Höhenstrukturen und die daraus berechnete *RMS*-Rauigkeit. Folglich ist auch der resultierende *RMS*-Wert der mechanisch beanspruchten Flächen als fehlerbehaftet zu betrachten.

Um dies zu berücksichtigen, wurde die relative Häufigkeit der lateralen Polarisationsausrichtung in Bezug zu einer relativen Oberflächenrauigkeit gesetzt – der *RMS*-Wert des jeweiligen

⁵⁰Häufig wurden die Flächen zuvor komplett zerstört, indem das P[VDF-TrFE]-Material zur Seite geschoben und das Graphitsubstrat freigelegt wurde.

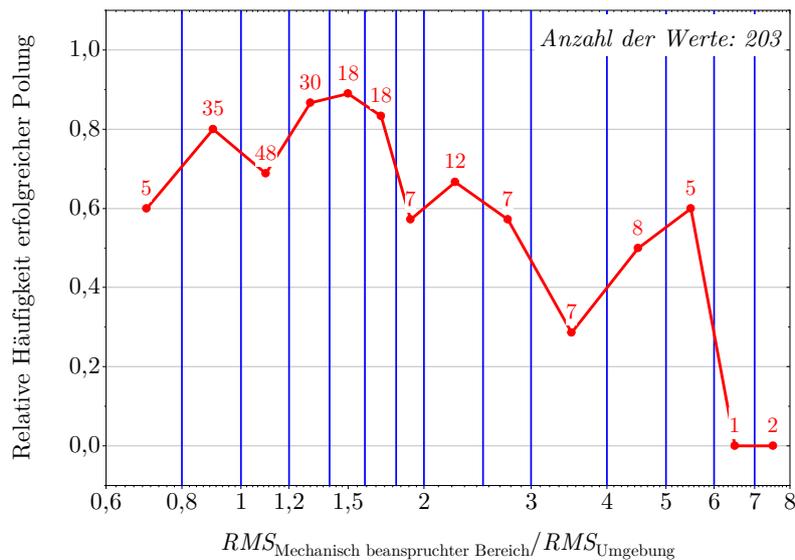


Abb. 5.41.: Relative Häufigkeit erfolgreicher Mechanischer Polung in Abhängigkeit von der relativen Oberflächenaufrauung – die roten Zahlen geben die Anzahl der berücksichtigten Werte in den blau abgegrenzten Bereichen an.

mechanisch beanspruchten Bereiches durch die Umgebungsrauigkeit dividiert. Anschließend wurden die so ermittelten Werte wieder in Bereiche eingeteilt, in denen die relative Häufigkeit Mechanischen Polens berechnet worden ist.⁵¹ In Abb. 5.41 ist diese in Abhängigkeit von den logarithmisch dargestellten relativen RMS -Verhältnissen dargestellt.

Das RMS -Verhältnis Eins bedeutet hierbei, dass der mechanisch beanspruchte Bereich dieselbe Rauigkeit wie seine Umgebung besitzt. Ist das Verhältnis kleiner, ist der mechanisch beanspruchte Bereich hingegen etwas glatter. Hier wurde die Polarisierung nur in etwa 60 % bis 80 % der Flächen einheitlich orientiert. Für Verhältnisse von 1,2 bis 1,6 ist die relative Häufigkeit für eine einheitliche Polarisationsausrichtung in der Ebene deutlich über 80 %, womit ein Großteil der Flächen mechanisch gepolt wurden. Ist die Aufrauung der Oberfläche deutlich größer (Verhältnis größer als 2,5 bis 3,0), sinkt die relative Häufigkeit wieder ab.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine leichte Aufrauung der Oberfläche um das 1,2- bis 1,6-fache des Ausgangs- RMS -Wertes förderlich für eine einheitliche Polarisationsausrichtung in der Ebene ist. Eine leicht aufgeraute Oberfläche entspricht der, in Abschnitt 5.1 diskutierten, leicht modifizierten Oberflächendeckschicht. Die kristalline Struktur bleibt erhalten. Stärkere Aufrauungen bedingen hingegen eine größere Störung der Oberfläche sowie der Lamellenstruktur. Auch wird dabei die zuvor einheitliche vertikale Polarisationsorientierung zerstört. Die ermittelten Werte und Bereiche dürfen jedoch aufgrund vieler weiterer Fehlerquellen nur als Richtwerte verstanden werden.

⁵¹Die jeweiligen Bereiche sowie die berücksichtigten Werte weichen von den in Abb. 5.40 zusammengesetzten Bereichen ab. Die leicht unterschiedliche Anzahl berücksichtigter Messwerte ist dadurch begründet, dass nicht in jedem Bild die Messung der Umgebungsrauigkeit möglich war.

5.3.7. Variation der *Slow*- und *Fast*-Scan-Geschwindigkeit

Durch die bisherigen Beobachtungen und Erkenntnisse ist erwiesen, dass die Messspitze bewegt werden muss, um die Polarisation beim Mechanischen Polen großflächig entlang der *Slow*-Scan-Richtung zu schalten. (siehe Abschn. 5.2.3) Standardmäßig wurde mit einer Spitzengeschwindigkeit von $v_{\text{Spitze}} = v_{\text{FastScan}} \approx 2,5 \mu\text{m/s}$ entlang der *Fast*-Scan-Richtung gearbeitet. Die *Slow*-Scan-Geschwindigkeit hängt dabei von der Größe des mechanisch beanspruchten Bereiches ab. In der vorliegenden Arbeit wurden Bereiche verschiedener Größen untersucht, die häufig erfolgreich mechanisch gepolt wurden. Doch gibt es, sowohl bei der *Fast*- als auch bei der *Slow*-Scan-Geschwindigkeit, Begrenzungen, ab denen die Polarisation nicht mehr ausgerichtet wird?

Zur Untersuchung wurde zunächst die *Slow*-Scan-Geschwindigkeit v_{SlowScan} auf einer ausgewählten Probenstelle bei konstanter *Fast*-Scan-Geschwindigkeit von $2,5 \mu\text{m/s}$ durch gezielte Variation der Bildgröße verändert. Dazu wurde die Probe zunächst mit $+10 \text{ V}$ elektrisch vorgepolt. Anschließend sind mehrere Bereiche mit einer Kraft von 160 nN mechanisch von links nach rechts beansprucht worden. Durch die gezielte Änderung der Bildgröße entlang der *Fast*-Scan-Richtung wurde die *Slow*-Scan-Geschwindigkeit über zwei Größenordnungen in sieben Schritten von 1 nm/s bis 100 nm/s variiert. Der Zeilenabstand der Scan-Linien (20 nm) sowie die Bildgröße in *Slow*-Scan-Richtung ($1 \mu\text{m}$) wurden konstant gehalten. Eine Auswahl von vier Bereichen dieses Tests ist in Abb. 5.42 gezeigt. Alle sieben Bereiche

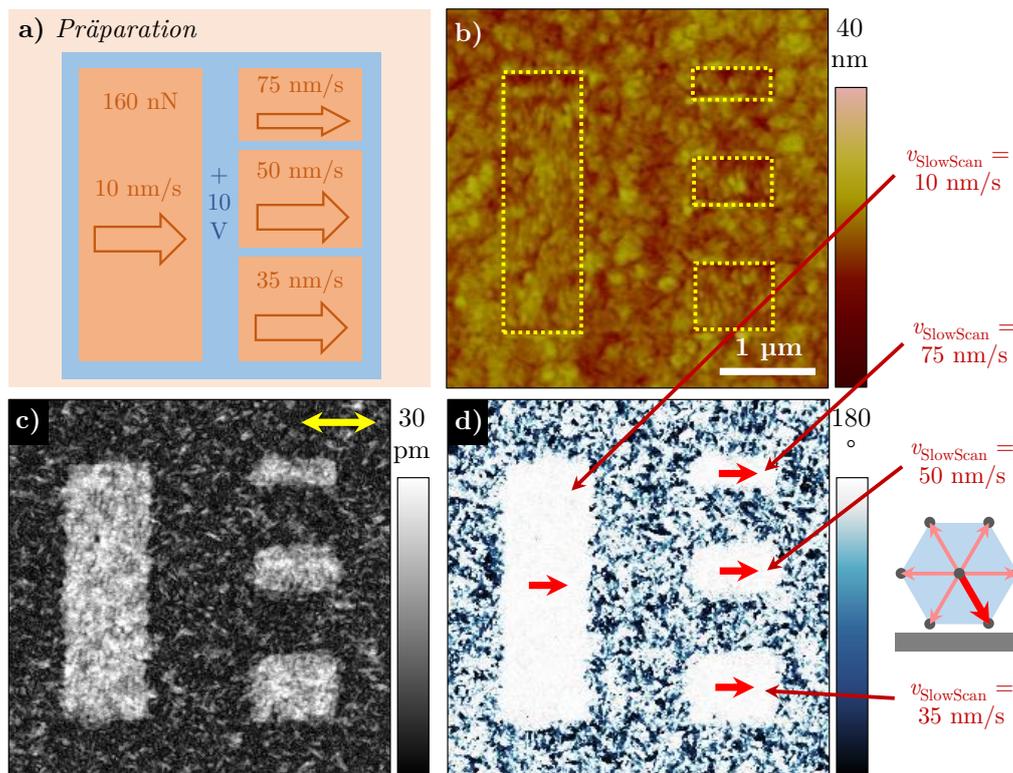


Abb. 5.42.: Variation der *Slow*-Scan-Geschwindigkeit beim Mechanischen Polen anhand von Beispielen, a) Prinzipskizze – die jeweiligen *Slow*-Scan-Geschwindigkeiten v_{SlowScan} sind eingetragen, b) AFM-Höhenbild, c) und d) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (off-resonant, die resultierende Polarisationsorientierung ist eingezeichnet).

sind, ergänzt durch die vertikalen PFM-Aufnahmen, in Abb. F.29 (Seite 197) gezeigt. Die zugehörigen Bildgrößen, Scan-Geschwindigkeiten und Messzeiten sind in Tab. F.1 (Seite 196) zusammengefasst.

Die vier – im Höhenbild in Abb. 5.42b markierten – Bereiche wurden mit *Slow-Scan*-Geschwindigkeiten von 10 nm/s, 35 nm/s, 50 nm/s und 75 nm/s mechanisch gepolt (siehe Abb. 5.42a). Die Probenoberfläche ist in allen Bereichen nur leicht modifiziert worden. Das laterale PFM-Amplitudensignal (Abb. 5.42c) weist in allen Bereichen eine qualitativ gleiche Amplitudenerhöhung auf. Im Phasenbild in Abb. 5.42d besitzen alle vier Bereiche einen einheitlich hellen Farbkontrast. Die Polarisation zeigt jeweils nach rechts. Verweisend auf Abb. F.29 wurde die laterale Polarisationskomponente in allen Bereichen – bei *Slow-Scan*-Geschwindigkeiten von 1 nm/s bis 100 nm/s – einheitlich orientiert. Die Variation der Geschwindigkeit der Messspitze in der langsamen Scan-Richtung begrenzt den Erfolg des Mechanischen Polens folglich nicht.⁵²

Im nächsten Schritt wurde die *Fast-Scan*-Geschwindigkeit gezielt variiert, um deren Einfluss auf den Effekt des Mechanischen Polens zu untersuchen. Hierzu wurden auf einer, mit +10 V elektrisch vorgepolten, Probenstelle mehrere Bereiche gleicher Größe mit – um drei Größenordnungen – variierender Spitzengeschwindigkeit von 150 nm/s bis 150 $\mu\text{m/s}$ sowie einer Kraft von 160 nN mechanisch beansprucht und bezüglich der Polarisationsausrichtung in der Ebene untersucht. Durch die Variation der *Fast-Scan*-Geschwindigkeit wurde ebenfalls die *Slow-Scan*-Geschwindigkeit von 1 nm/s bis 1 $\mu\text{m/s}$ verändert. Insgesamt sind neun Bereiche mechanisch bearbeitet worden. Eine Übersicht der Bildgrößen, Messparameter und Messzeiten aller neun Bereiche gibt Tab. F.2 (Seite 196) wieder. Die vertikalen und lateralen PFM-Aufnahmen aller neun Bereiche sind in Abb. F.30 auf Seite 198 dargestellt.

Abbildung 5.43 zeigt eine Auswahl von drei Bereichen (siehe Skizze Abb. 5.43). Sie wurden mit *Fast-Scan*-Geschwindigkeiten von 0,75 $\mu\text{m/s}$ (Abb. 5.43b), 3,75 $\mu\text{m/s}$ (Abb. 5.43c) und 37,5 $\mu\text{m/s}$ (Abb. 5.43d) mechanisch beansprucht. Gezeigt sind jeweils das AFM-Höhen- sowie das laterale PFM-Amplituden- und Phasenbild.

Die Oberfläche der drei Bereiche wurde durch das Mechanische Polen nur leicht aufgeraut. Die, jeweils in Bildmitte befindlichen, mechanisch beanspruchten Bereiche sind im Höhenbild nur schwer von der Umgebung zu unterscheiden. Das Amplitudensignal offenbart in den drei Bereichen eine deutliche Erhöhung der lateralen piezoelektrischen Antwort. Im Phasenbild besitzen sie einen einheitlich hellen Farbkontrast, womit die Bereiche mechanisch gepolt wurden und die resultierende Polarisation jeweils nach unten rechts zeigt. Dieses Verhalten ist über den kompletten analysierten *Fast-Scan*-Geschwindigkeitsbereich von 150 nm/s bis 150 $\mu\text{m/s}$ feststellbar (siehe Abb. F.30). Sowohl sehr langsam als auch sehr schnell bewegte Messspitzen können die Polarisation ferroelastisch neu orientieren. Dies ist insbesondere für industrielle Anwendungen interessant, um eine Beschleunigung des mechanischen Polungsprozesses herbeizuführen. Aus grundlegenden Überlegungen folgt allerdings, dass es eine Untergrenze der *Fast-Scan*-Geschwindigkeit geben muss, bei der das Mechanische Polen funktioniert. Bei unbewegter Spitze ist die Polarisationsausrichtung vollständig anders (siehe Abschn. 5.2.2).

Ergänzend sei noch erwähnt, dass die laterale PFM-Amplitude bei hohen Geschwindigkeiten (mehr als 15 $\mu\text{m/s}$) etwas kleiner wird (siehe Abb. 5.43d). Auch die Größe der mechanisch gepolten Bereiche ist im Vergleich zu denen mit geringeren Geschwindigkeiten gesamteten Flächen etwas kleiner, obwohl die Einstellung zur Bildgröße nicht verändert wurde. Dies ist

⁵²Für das untersuchte *Slow-Scan*-Geschwindigkeitsintervall von 1 nm/s bis 100 nm/s.

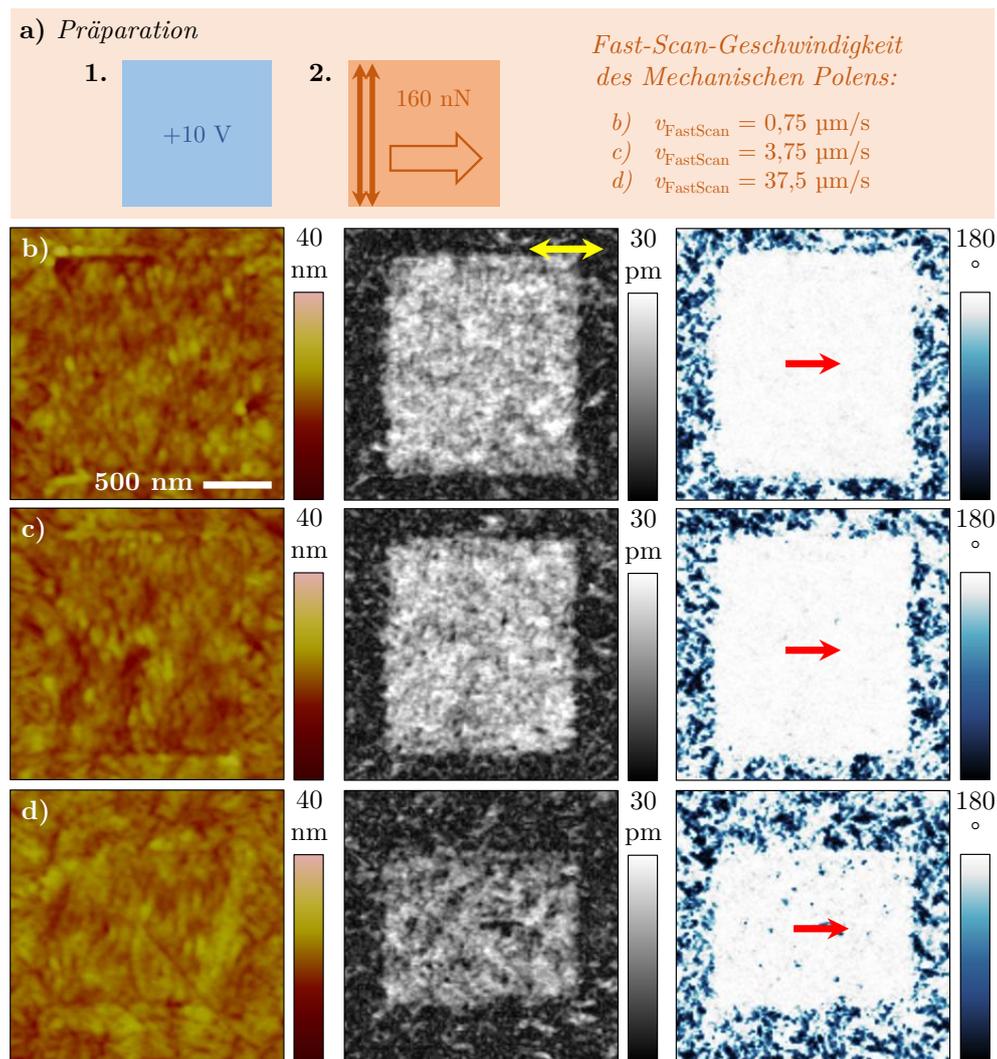


Abb. 5.43.: Variation der Fast- und Slow-Scan-Geschwindigkeit beim Mechanischen Polen anhand von Beispielen, a) Prinzipskizze – die jeweiligen Fast-Scan-Geschwindigkeiten v_{FastScan} sind eingetragen – AFM-Höhenbild sowie laterales-PFM-Amplituden- und Phasenbild (off-resonant) für mit verschiedenen Messspitzengeschwindigkeiten mechanisch gepolte Bereiche: b) $v_{\text{FastScan}} = 0,75 \mu\text{m/s}$, c) $v_{\text{FastScan}} = 3,75 \mu\text{m/s}$ und d) $v_{\text{FastScan}} = 37,5 \mu\text{m/s}$.

messtechnisch bedingt und nicht auf eine Verschlechterung des Polungsvorgangs bei großen Geschwindigkeiten zurückzuführen. Der Cantilever verdrillt sich durch die schnellen Bewegungen senkrecht zu seiner Orientierung entsprechend Abb. 2.18c, wodurch die am Cantilever befestigte Messspitze insbesondere an den Umkehrpunkten der *Fast-Scan*-Bewegung nicht folgen kann, dort kurzzeitig verweilt und nicht den kompletten Bereich abfährt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass sich der Scanner aufgrund der kapazitiven Positions-Sensoren nicht schnell genug bewegt. Der mechanische Polungsvorgang des Bereiches in Abb. 5.43d hat für 75 Scan-Linien lediglich 6 s gedauert. Das ist deutlich weniger als bei einem „normalen“ AFM-Scan. Die Messspitze benötigte für die Strecke von $1,5 \mu\text{m}$ entlang einer Linie lediglich 40 ms.

5.3.8. Mechanisches Polen im Hochvakuum

Alle, bisher in dieser Arbeit vorgestellten, Versuche wurden unter normalen Umgebungsbedingungen durchgeführt. Somit existiert auf der Probenoberfläche immer ein Wasserfilm, der einen großen Einfluss auf das gemessene PFM-Signal und die ferroelektrische Domänendynamik haben kann [199, 200]. Die Größe der Wasserschicht hängt zudem stark von der Luftfeuchtigkeit ab [171]. Es ist bekannt, dass sich ein Wasserfilm zwischen Messspitze und Probe neben zusätzlich wirkenden Kapillarkräften auch auf die Wechselwirkungskräfte auswirkt und somit die eingestellten *Setpoint*-Kräfte verfälschen kann. T. Stifter et al. haben hierzu Berechnungen durchgeführt [201]. Im Vakuum ist der Wasserfilm auf der Probe deutlich kleiner [199]. Er ist vom Enddruck des Vakuums abhängig und kann durch zusätzliches Ausheizen weiter verringert bzw. eliminiert werden. Eine vollständige Eliminierung ist auf den verwendeten P[VDF-TrFE]-Proben nicht möglich, da sie im Vakuum nicht ausgeheizt werden können.⁵³ Bei einem Enddruck in der Hochvakuum-Konfiguration des **NTEGRA Aura** von rund $5 \cdot 10^{-5}$ mbar ist jedoch von einer deutlich reduzierten Wasserlage auszugehen, die zudem unabhängig von der Luftfeuchtigkeit der Umgebung ist. Deshalb wurde ein ergänzender mechanischer Polungsversuch in diesem System durchgeführt, um den Einfluss der Wasserlage – insbesondere auf die, für das ferroelastische Schalten verantwortliche, Adhäsion der Messspitze an den Lamellen – zu untersuchen.

Hierzu wurde ein, in Abb. 5.44 vorgestellter, Probenbereich mit +10 V elektrisch vorgepolt und anschließend bei einem Umgebungsdruck von $4,6 \cdot 10^{-5}$ mbar mit einer Kraft von 200 nN von links nach rechts mechanisch beansprucht (siehe Abb. 5.44a).⁵⁴ Abbildung 5.44b zeigt das resultierende Höhenbild. Das laterale PFM-Signal ist anhand des Amplituden- und vom Phasenbilds in den Abb. 5.44c und 5.44d dargestellt. Die PFM-Messung wurde unter Umgebungsbedingungen durchgeführt, um eine optimale Abbildung zu gewährleisten [199]. Die Oberfläche des mechanisch bearbeiteten und im Höhenbild gelb umrandeten Bereiches ist, analog den bisherigen Versuchen, im Vergleich zur Umgebung nur leicht beeinflusst worden. Das Amplitudenbild weist eine leichte Amplitudenerhöhung in diesem Bereich auf, wodurch die Phase vorwiegend (nicht einheitlich) hell erscheint. Dies deutet auf eine Vorzugsorientierung der Polarisation nach rechts (in *Slow-Scan*-Richtung) hin. Auch wenn der Versuch zu keiner vollständigen Polarisationsausrichtung in der Ebene geführt hat, zeigt sich, dass Mechanisches Polen auch bei reduzierter Wasserlage auf der Probe im Vakuum und den somit veränderten Wechselwirkungskräften möglich ist und keine Umgebungsbedingungen hierfür notwendig sind. Die Größe der Wasserlage und die damit verbundene Abweichung der wirkenden Kräfte ist für das Phänomen nicht von entscheidender Bedeutung. Allerdings kann schon deren Existenz für die auftretenden mechanischen Kräfte zwischen der bewegten Spitze und der Probe eine Rolle spielen.

⁵³Der vorhandene Messaufbau bietet nur die Möglichkeit undefinierten Aufheizens. Des Weiteren würden ggf. die Curie-Temperatur und die Schmelztemperatur des Materials überschritten werden, wodurch sämtliche Vorpolungen und Kristallstrukturen gestört und verändert werden würden.

⁵⁴Das elektrische Polen erfolgte an Luft, um eine vollständige vertikale Polarisationsumkehr zu gewährleisten. Polungsversuche im Vakuum waren mit +10 V nicht erfolgreich und die Dipole wurden nicht vollständig in die vertikale Richtung orientiert.

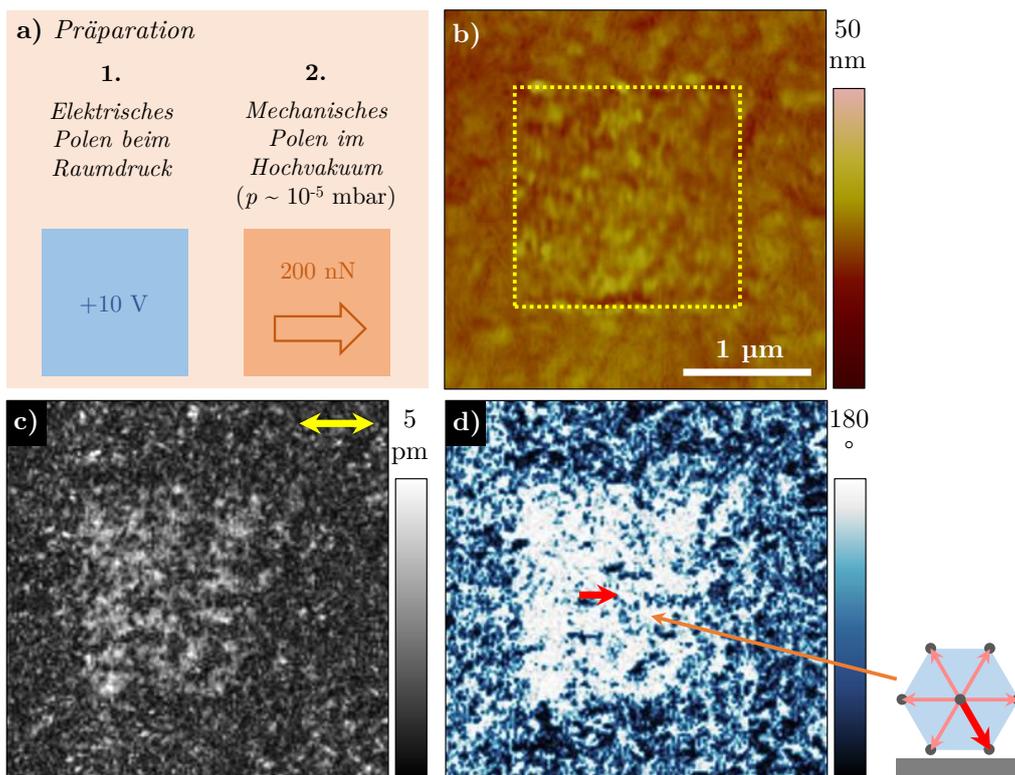


Abb. 5.44.: Mechanisches Polen im Hochvakuum ($p = 4,6 \cdot 10^{-5}$ mbar), a) Prinzipskizze der Bereichspräparation, b) AFM-Höhenbild, c) und d) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (off-resonant) – die resultierende Polarisationsrichtung ist eingezeichnet, die AFM- und PFM-Messung wurde bei Umgebungsbedingungen vorgenommen.

6. Elektrisches Schalten in mechanisch gepolten Bereichen

Nach der Einführung und Diskussion des Mechanischen Polens wird im folgenden Kapitel ergänzend diskutiert, wie die dreidimensional zuvor ausgerichtete Polarisation sowohl vertikal als auch lateral durch Anlegen einer Gleichspannung U_{DC} – durch elektrisches Nachpolen – verändert werden kann. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf den Schaltwinkel des Polarisationsvektors und die daraus entstehenden Domänenwände gelegt. Anschließend erfolgt auf Basis der so entstandenen Domänenwände eine Diskussion der Domänenwandleitfähigkeit.

6.1. Vertikale und laterale Polarisationsumkehr durch elektrisches Schalten

Zur Untersuchung des elektrischen Nachpolens wurde ein, in Abb. 6.1 vorgestellter, Bereich zunächst mit +10 V elektrisch und anschließend mit einer Kraft von 300 nN mechanisch von rechts nach links gepolt (siehe Abb. 6.1a). Das Höhenbild ist in Abb. 6.1b gezeigt. Der Bereich in den Grenzen der äußeren gelben Markierung wurde infolge des Mechanischen Polens leicht aufgeraut. Die Polarisation zeigt vollständig nach unten, da das vertikale Phasenbild einen einheitlich dunklen Farbkontrast besitzt (siehe Abb. 6.1c).¹ Das laterale Phasenbild in Abb. 6.1d weist in den Grenzen der äußeren Markierung ebenfalls einen dunklen Kontrast auf. Die Polarisation zeigt infolgedessen nach dem Mechanische Polen nach unten links. In Abb. F.31 (Seite 199) ist zur Ergänzung eine vollständige Vektor-PFM-Aufnahme des Bereiches, ergänzt durch die PFM-Amplitudenbilder, dargestellt.

Innerhalb der Grenzen des Mechanischen Polens wurde in einem dritten Schritt ein Bereich in zwei Vierecken nochmals positiv (links) und negativ (rechts) mit $U_{DC} = \pm 10$ V elektrisch nachgepolt. Er ist anhand der beiden kleinen, gelb umrandeten Vierecke in den Abb. 6.1b bis 6.1d gekennzeichnet. Die vertikale Phase zeigt, dass die vertikale Polarisationskomponente durch die negative angelegte Spannung (rechts) umgekehrt wurde. Der Phasenkontrast erscheint hell und die Polarisation zeigt in diesem Bereich nach oben. Im linken Bereich, der mit positiver Spannung nachbearbeitet wurde, zeigt die Polarisation nach wie vor in vertikale Richtung nach unten (dunkler Phasenkontrast).

Die laterale Polarisationskomponente wurde in beiden Flächen umgekehrt, da der Phasenkontrast nunmehr hell erscheint. Entsprechend der Polarisationsmarkierung an Abb. 6.1d wurde die Polarisation, ausgehend vom Ausgangszustand, im linken Bereich um 60° nach unten rechts und im rechten Bereich um 180° nach oben rechts gedreht. Hierdurch sind drei verschiedene Domänenwände entstanden, in denen der Polarisationsvektor – jeder beteiligten

¹Die leichte Störung in den Grenzen der äußeren Markierung ist zum einen auf Topographieartefakte und zum anderen vermutlich auf die leicht modifizierte Oberflächendeckschicht infolge des Mechanischen Polens zurückzuführen, da die vertikale Amplitude in diesem Bereich nur sehr leicht verringert wurde, wodurch eine größere Störung der vertikalen Polarisations-Orientierung ausgeschlossen werden kann (siehe Abb. F.31c).

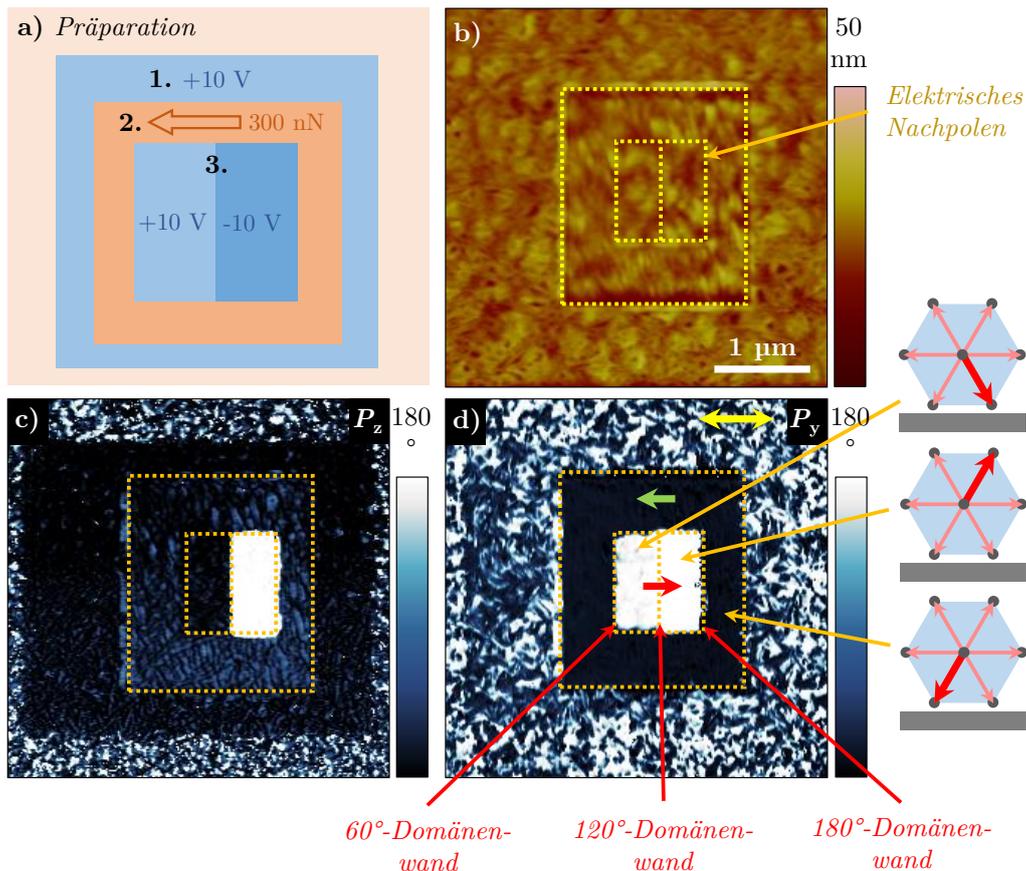


Abb. 6.1.: Elektrisches Nachpolen mit ± 10 V eines zuvor mechanisch gepolten Bereiches, a) Prinzipskizze mit Angabe der nacheinander ausgeführten Schritte, b) AFM-Höhenbild, c) vertikales PFM-Phasenbild, d) laterales PFM-Phasenbild (beide DART), eingezeichnet sind Polarisationsrichtungen und Domänenwand-Typen der gekennzeichneten Bereiche (Messdaten aus [25]).

Lamelle – um einen bestimmten Winkel gedreht wurde. Am Rand des linken Nachpolungsbereiches existiert nunmehr eine 60° -Domänenwand und rechts eine 180° -Domänenwand zum rein mechanisch gepolten Bereich. In der Mitte des Nachpolungsbereiches (an der Grenze des, mit $+10$ V und -10 V gepolten, Gebietes) besteht eine 120° -Domänenwand. Eine solche Domänenwand wurde bisher nicht hergestellt, da diese mittels elektrischem Nachpolen einfacher zu erzeugen ist.²

Das rein laterale 60° -Schalten durch nochmaliges Anlegen der, zur elektrischen Vorpolung verwendeten, Spannung (positive Spannung im linken Nachpolungsbereich) ist eine experimentelle Tatsache, die in mehreren Versuchen beobachtet wurde.³ Eine rein laterale Polarisationsumkehr durch elektrische Spannung wurde bisher nur durch das *Tip-Trailing*-Feld (siehe Abschn. 5.1.2) beobachtet. Dieses kann hier jedoch als Ursache ausgeschlossen werden, da die verwendete Spannung von $+10$ V hierfür einerseits zu gering erscheint und andererseits

²Nur mittels elektrischem Vorpolen und Mechanischem Polen könnte man die beiden inneren Bereiche zur Erzeugung der 120° -Domänenwand elektrisch positiv und negativ vorpolen und die *Slow-Scan*-Richtung des mechanischen Polungsscans präzise an dieser Wand umkehren. Dies ist schwer zu realisieren und es besteht die Gefahr, dass auch die Schärfe der Wand leidet.

³Die laterale Polarisation wurde in den Versuchen nicht immer komplett, aber zu größeren Teilen, geschaltet.

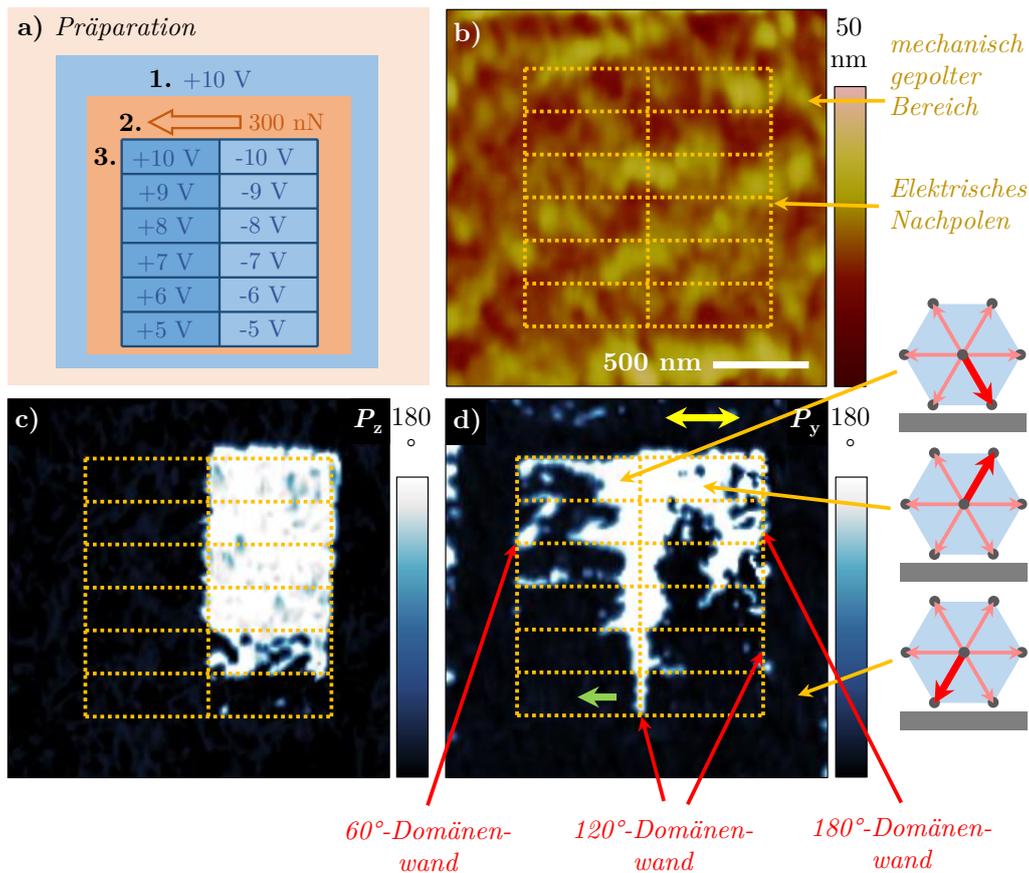


Abb. 6.2.: Elektrisches Nachpolen mit verschiedenen Spitzenspannungen von ± 5 V bis ± 10 V in einem zuvor mechanisch gepolten Bereich, a) Prinzipskizze des Experiments, b) AFM-Höhenbild, c) vertikales PFM-Phasenbild, d) laterales PFM-Phasenbild (beide DART), eingezeichnet sind die resultierenden Polarisationsrichtungen und Domänenwand-Typen der gekennzeichneten Bereiche (Messdaten aus [25]).

die *Slow-Scan*-Richtung für das elektrische Nachpolen (vgl. Skizze in Abb. F.31b) von unten nach oben gerichtet war. Die Ausrichtung der Polarisation wäre folglich in P_x -Richtung erfolgt. Die laterale Polarisation in P_x -Richtung wurde jedoch sowohl durch das Mechanische Polen als auch das elektrische Nachpolen kaum beeinflusst.

Die, durch das Nachpolen mit negativer Spannung erzielte, Polarisationsumkehr um 180° (rechter Nachpolungsbereich) ist im Gegensatz dazu bereits beobachtet worden. P. Sharma et al. [15] fanden 180° -Schalten in P[VDF-TrFE]-Schichten bei ausreichend hohen Spannungen. Bei kleineren elektrischen Spannungen wird nach P. Sharma et al. lediglich die vertikale Polarisationskomponente P_z geschaltet, führend zu einer Polarisationsdrehung um 120° . Um dieses Verhalten auch bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben zu testen, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt.

Ein Beispiel wird anhand von Abb. 6.2 diskutiert. Eine, um die Amplitudenbilder ergänzte, PFM-Übersicht des untersuchten Bereiches ist zusätzlich in Abb. F.32 (Seite 200) gegeben. Der Bereich wurde analog zum vorher diskutierten Versuch in Abb. 6.1b mit +10 V elektrisch und mit 300 nN mechanisch von rechts nach links gepolt, sodass die Ausgangspolarisation nach unten links zeigt. Die Abb. 6.2c und 6.2d zeigen das vertikale und das laterale PFM-

Phasenbild. Entsprechend der Polarisationsrichtung weisen sowohl der vertikale als auch der laterale Phasenkontrast im Ausgangszustand eine dunkle Färbung auf. Entsprechend Abb. 6.2a wurden nun aneinander angrenzende Flächen mit variierenden Spannungen von +5 V bis +10 V bzw. von -5 V bis -10 V in Schritten von 1 V nachgepolt. Die jeweiligen Flächen gleicher Spannung sind in den Abb. 6.2b bis 6.2d markiert. Analog den Ergebnissen, die anhand von Abb. 6.1 erzielt wurden, sind bei höheren Spannungen (± 10 V) ebenfalls 60° -, 120° - und 180° -Domänenwände an den Übergängen zu finden. Mit wachsendem Betrag der, zum Nachpolen angelegten, Spannungen ist sowohl im vertikalen und lateralen Phasenkontrast zu erkennen, dass sich der Anteil der geschalteten Fläche durch Kontrastwechsel von dunkel auf hell verändert und größer wird. Dies wurde quantitativ anhand der Phasenbilder untersucht.

In Abb. 6.3 ist der Anteil der vertikal (oben) und lateral (unten) geschalteten Fläche in Abhängigkeit der angelegten Spitzenspannung beim Nachpolen aufgetragen.⁴ Ausgewählte und den Phasenbildern in Abb. 6.2 entnommene Flächen wurden den Punkten zugeordnet.

Durch Anlegen einer positiven Spannung wird die vertikale Komponente P_z nicht geschaltet. Der Anteil der geschalteten Fläche ist Null. Die Polarisationsumkehr für negative Spannungen beginnt bei -6 V. Ab Spannungen von -7 V ist die Polarisation vollständig vertikal umgekehrt. Die Umkehr der lateralen Polarisationskomponente P_y erfordert höhere Spannungen. Bei -10 V wurden 90 % der Fläche um 180° geschaltet. Die zum vollständigen lateralen Schalten erforderliche Spannung hätte im vorliegenden Beispiel etwa -11 V erfordert.⁵ Nahezu reines 120° -Schalten findet bei betragsmäßig geringeren Spannungen statt. So sind bei -7 V nur etwa 25 % der Fläche lateral umorientiert worden (heller Phasenkontrast). 75 % der Fläche besitzen weiterhin einen dunklen Farbkontrast, womit nur die vertikale Polarisationskomponente umgekehrt und der Polarisationsvektor somit um 120° gedreht wurde. Dies stimmt mit den Beobachtungen von P. Sharma et al. überein [15].

Auch im, in den Abb. 6.2 und 6.3 vorgestellten Experiment, ist das – zumindest teilweise – 60° -Schalten bei positiven Spannungen (gleich der Vorpulungsspannung) zu beobachten. Der Anteil der in der Ebene geschalteten Fläche steigt kontinuierlich mit der Spannung an. Bei +10 V wurden etwa 50 % der Fläche rein lateral um 60° geschaltet. Ergänzend muss jedoch bemerkt werden, dass die laterale PFM-Amplitude der, um 60° geschalteten, Bereiche nicht das vollständige Ausgangsniveau nach dem Mechanischen Polen erlangt (siehe Abb. F.31 und F.32). Es ist daher bei der geschalteten Fläche nicht von einer vollständigen Neuorientierung, sondern von einer Vorzugsorientierung der Polarisation in der Ebene auszugehen. Die 120° -Domänenwand zwischen den vertikal positiv und negativ geschalteten Bereichen weist in mehreren Versuchen eine deutlich erhöhte Amplitude auf. Eine mögliche Erklärung hierfür ist ein starker Beitrag anderer, nichtdiagonaler piezoelektrischer Tensor-Elemente, die bei einer 120° -Domänenwand zur Signalentstehung beitragen.⁶

Durch die geeignete Wahl der Spannungen beim elektrischen Nachpolen sind weitere gezielte Domänenvariationen ergänzend zum Mechanischen Polen möglich, weil 120° Domänenwände auf einfache Weise erzeugt werden können. Mit deren Hilfe kann die Polarisationsstruktur des Materials auch für verschiedene Anwendungen modifiziert werden. Es wird nochmals darauf hingewiesen, dass der hier diskutierte Winkel der Domänenwände direkt die Drehung der

⁴Der Anteil der geschalteten Fläche wurde anhand des Anteils des hellen Farbkontrastes für jeden mit gleicher Spannung nachgepolteten Bereich ermittelt.

⁵Die jeweils notwendige Spannung ist von der lokalen Probendicke und insbesondere von der Messspitzenqualität abhängig.

⁶Weitere Einflüsse, unter anderem auch die Auswirkungen des Mechanischen Polens betreffende Erklärungen, bedürfen zusätzlicher Untersuchungen.

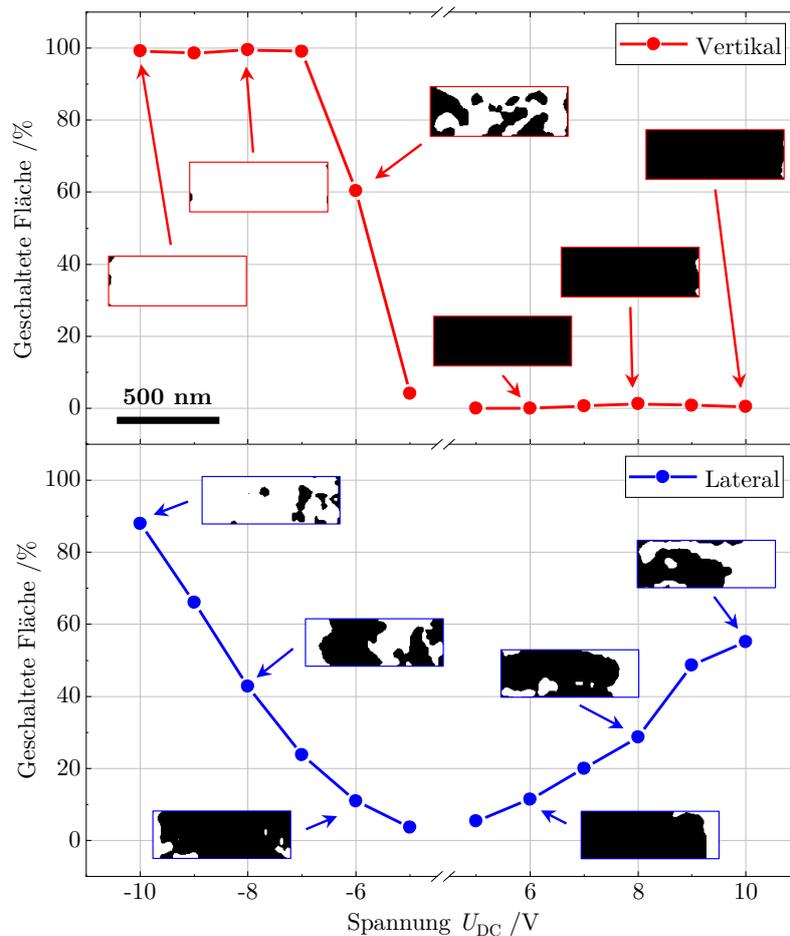


Abb. 6.3.: Anteil der vertikal und lateral geschalteten Fläche in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung U_{DC} beim elektrischen Nachpolen der in Abb. 6.2 vorgestellten Messreihe (ausgewertet anhand der vertikalen und lateralen Phasenbilder), Messdaten aus [25].

Polarisationsvektoren in den einzelnen Lamellen beschreibt und nicht mit der Ausrichtung der mittleren Polarisation in beliebige Winkel in der Ebene zu vergleichen ist, wie sie in Abschn. 5.1.5.3 vorgestellt wurde.

6.2. Leitfähigkeit der Domänenwände

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Domänenwände mit Winkeln von 60° , 120° und 180° – bezogen auf den Winkel der Polarisationsdrehung – erzeugt wurden, wird deren Leitfähigkeit im Folgenden gezielt untersucht. In Bezug auf die Funktionalisierung von Domänenwänden als elektronisches Bauteil sind hierzu insbesondere an Oxiden viele Untersuchungen durchgeführt worden. So wurden z. B. durch J. Seidel et al. [178] Leitfähigkeitsunterschiede bei verschiedenen Domänenwandtypen in BiFeO_3 -Schichten gefunden. Leitfähige Domänenwände in Schichten dieses Materials sind ebenfalls in eigenen, in Abb. 2.39 gezeigten, Messungen zu erkennen. Dabei gemessene Ströme liegen im Bereich von einigen hundert Femtoampere. In Polymeren ist die chemische Struktur grundlegend anders, die

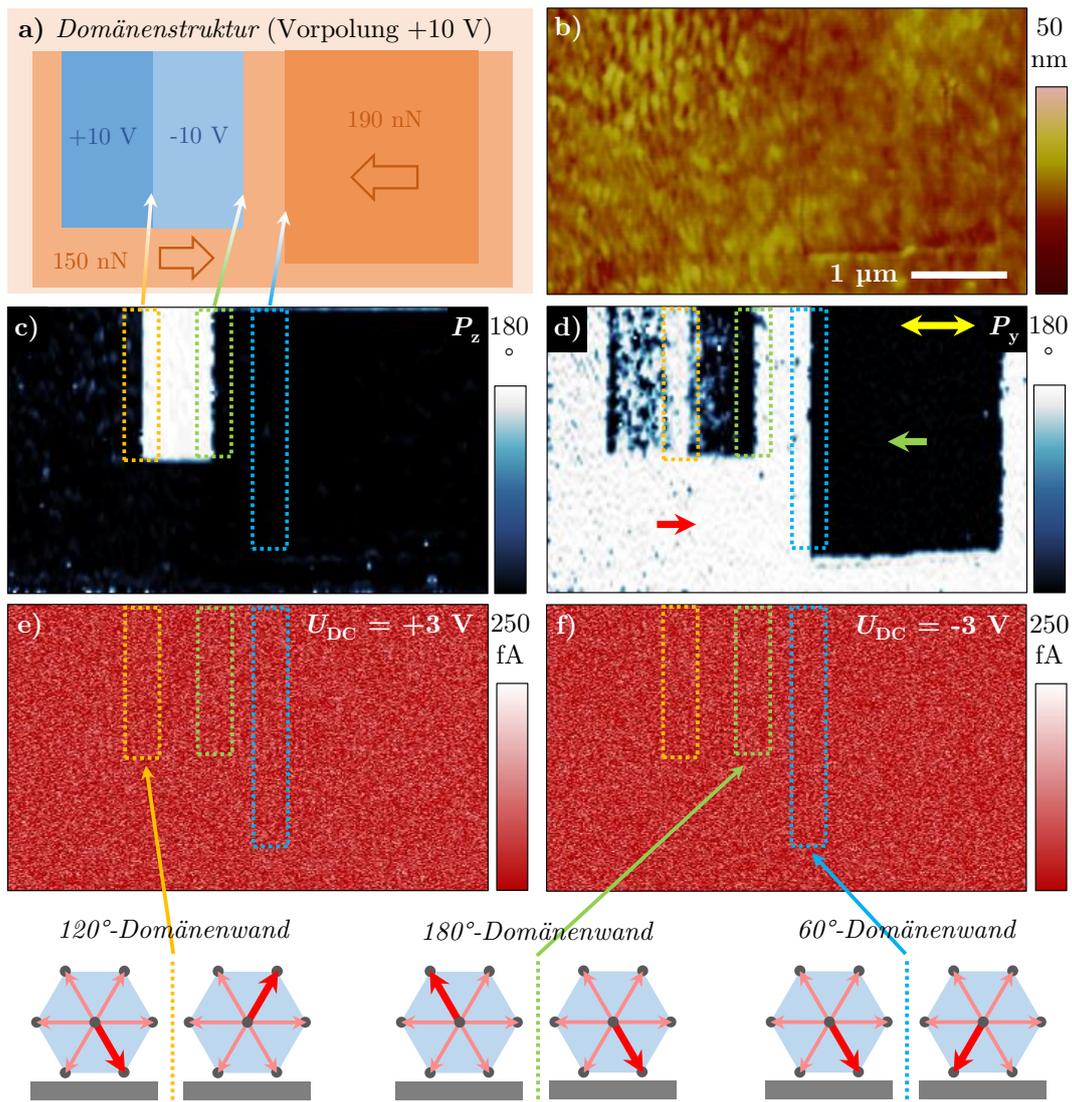


Abb. 6.4.: Untersuchung der Leitfähigkeit von Domänenwänden in den verwendeten $P[VDF-TrFE]$ -Filmen, a) Präparationsskizze der untersuchten Probenstelle, b) AFM-Höhenbild, c) und d) vertikales und laterales PFM-Phasenbild (DART); C-AFM-Aufnahmen derselben Stelle mit einer angelegten Spannung von e) $U_{DC} = +3 V$ und f) $U_{DC} = -3 V$, verschiedene Domänenwände sind markiert und untenstehend anhand der beteiligten Polarisationsrichtungen verdeutlicht.

atomaren Abstände sind deutlich größer. Da im Rahmen der Literaturrecherche bisher keine Veröffentlichungen hierzu gefunden wurden, wird die Leitfähigkeit anhand eines Testes überprüft.

Hierzu wurde eine Domänenstruktur entsprechend Abb. 6.4a durch elektrisches Vor- und Nachpolen sowie Mechanisches Polen erstellt, die Domänen mit Wandwinkeln von 60° , 120° und 180° enthält. Eine genaue Beschreibung der Herstellung wird hierbei nicht vorgenommen (siehe Abschn. 5.1.4 und 6.1). Der Bereich wurde zunächst mit der Piezokraftmikroskopie analysiert. In Abb. 6.4b ist das Höhenbild der Probenstelle dargestellt. Die Abb. 6.4c und 6.4d zeigen die Phasenbilder des vertikalen und lateralen PFM-Signals. Durch die Kombination

der Phasenkontraste beider Bilder kann auf die jeweilige Domänenwand geschlussfolgert werden. Beispiele von Wänden jedes Winkels sind mit farbigen Kästen markiert und mittels Skizzen veranschaulicht. Die 60° -Domänenwand ist blau, die 120° -Domänenwand orange und die 180° -Domänenwand grün.

Im Anschluss wurde dieselbe Probenstelle mit der leitfähigen Kraftmikroskopie (C-AFM) überprüft.⁷ Das Strom-Bild für eine Spannung U_{DC} von $+3\text{ V}$ ist in Abb. 6.4e und für -3 V in Abb. 6.4f dargestellt.⁸ Es wurde sowohl mit positivem als auch mit negativem Vorzeichen für die Spannung gearbeitet, da der Stromfluss nach J. Seidel et al. von der Polungsrichtung abhängig sein kann [178]. Die, von J. Seidel et al. angelegten, Spannungen betragen betragsmäßig maximal $\approx 2\text{ V}$ bei einer BiFeO_3 -Schichtdicke von $\approx 100\text{ nm}$. Dabei wurden Ströme von etwa 300 fA gemessen. Auf den eigenen, rund 70 nm dicken, BiFeO_3 -Schichten (siehe Abb. 2.39) konnten bei einer Spannung von $U_{DC} = +2,2\text{ V}$ sogar Ströme bis zu einigen Pikoampere gemessen werden.

Die hier untersuchten P[VDF-TrFE]-Schichten sind im Mittel dünner und es wurden höhere Gleichspannungen zum Auslesen angelegt. Somit ist sichergestellt, dass die Felder im vorgestellten Versuch größer als die der Referenzen sind und so eventuelle Potentialbarrieren überwunden werden. In den Strombildern der Abb. 6.4e und 6.4f ist kein Stromfluss oberhalb des Rauschniveaus von $\approx 50\text{ fA}$ entlang der markierten Domänenwände festzustellen. Sollte eine Domänenwandleitfähigkeit existieren, so ist sie viel kleiner als bei Oxiden (vgl. Abb. 2.39).

Darüber hinaus ist im ganzen Bild kein Stromfluss sichtbar, auch nicht in den vorwiegend amorphen und dünneren Zwischenbereichen der Lamellen. Die Schicht ist demnach isolierend und geschlossen. Es besteht an keiner Stelle ein direkter Kontakt zum Substrat. Auch beim ferroelektrischen Schalten mit $\pm 10\text{ V}$ fließt in der vorhandenen Auflösung kein Strom, wie anhand von Strom-Spannungs-Kennlinien festzustellen war.⁹

Als Nachweis der Funktionstüchtigkeit des vorhandenen C-AFM wurde direkt nach der, in Abb. 6.4 gezeigten, Messung eine Übersichtsmessung über einen großen Probenbereich der P[VDF-TrFE]-Probe durchgeführt, wobei auch Fehlstellen mit freiliegendem Graphit (dem Substrat) gemessen wurden. Die Messung ist in Abb. F.33 (Seite 201) gezeigt. Ein Strom $\gg 5\text{ pA}$ floss bei direktem Kontakt zwischen Messspitze und Graphit. Im Bildausschnitt befinden sich auch weitere, mechanisch und elektrisch bearbeitete, Flächen mit verschiedenen Typen von Domänenwänden. Auch diese weisen keine messbare Leitfähigkeit auf.

⁷Für den Test wurde die höchstmögliche Stromauflösung am **D3000** mit einem Rauschniveau von $\approx 50\text{ fA}$ verwendet. Die gezeigten Strombilder sind gefiltert, da das Signal mit einer 50 Hz -Schwingung überlagert war.

⁸Es ist zu beachten, dass die Spannung beim C-AFM an die Probe angelegt wird und die Angabe der Spannung somit umgekehrt zum PFM ist (siehe Abschn. 2.2.6).

⁹Es wurden keine Strom-Spannungs-Kennlinien dargestellt, da diese ausschließlich Rauschen enthielten.

7. Anwendungsmöglichkeiten

P[VDF-TrFE]-Materialien bieten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, die zum Teil bereits im Rahmen der Einleitung (siehe Kap. 1) diskutiert wurden [2, 3]. Durch die Optimierung des Materials können, trotz der im Vergleich zu Oxiden geringeren piezoelektrischen Koeffizienten, neue Anwendungsgebiete erschlossen werden, die bisher vorwiegend anderen Materialien (z. B. Oxiden) vorbehalten waren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten folgende neue Erkenntnisse gewonnen werden, für die eine Diskussion der Anwendungsansätze erfolgt:

1. Einfache, langzeitstabile Polung der Dipole ohne materielle Umstrukturierung
2. Deutliche Erhöhung der piezoelektrischen Antwort
3. Erstellung gut definierter Domänenwände

7.1. Langzeitstabilität der Domänenstruktur

Ein wesentlicher Vorteil des Materials für Anwendungen (z. B. nicht flüchtige Speicher) besteht in der Langzeitstabilität der geschriebenen Domänenstrukturen. Die Stabilität der vertikalen elektrischen Polung wurde bereits in Abschn. 4.2 (Abb. 4.4) nachgewiesen. Auch die, durch Mechanisches Polen entstandene, laterale Polarisationsorientierung konnte über mehrere Jahre dokumentiert werden. Hierzu ist die bereits in Abb. 6.1 gezeigte Domänenstruktur nochmals anhand der vertikalen und lateralen PFM-Amplituden- und Phasenbilder in Abb. 7.1a dargestellt. Die Aufnahme der Bilder erfolgte am 02.12.2015. Dieselbe Stelle wurde knapp vier Jahre später, am 20.11.2019, nochmals vermessen. Diese PFM-Bilder sind in Abb. 7.1b dargestellt. Die ursprüngliche Polung des Materials ist sowohl vertikal als auch lateral noch vollständig erhalten. Leichte Störungen der piezoelektrischen Antwort, sichtbar im Amplitudenbild in Form dunkler Punkte (z. B. die blau markierte Stelle), sind durch eine schrittweise Oberflächenverschmutzung bedingt, da die Probe nicht mittels chemischer Methoden gereinigt werden kann. Anhand des lateralen PFM-Amplitudenbildes wird ersichtlich, dass auch die Domänenwände stabil und noch mit derselben Feinstrukturierung vorhanden sind.¹ Als Beispiel wird der rot gekennzeichnete Verlauf der Domänenwand am oberen Rand des Nachpolungsbereiches angeführt. Dieser ist sowohl in Abb. 7.1a als auch in Abb. 7.1b vergrößert dargestellt. In beiden Bildern weist die Domänenwand dieselbe Form auf.

Einen weiteren Beleg für die Stabilität der Domänenstruktur liefern die ungepolten Randbereiche der Abbildungen, in denen die Domänen ebenfalls in sehr kleinen Gebieten formstabil sind. Als Beispiel ist in beiden Amplitudenbildern eine detailgenaue Struktur am oberen Bildrand markiert und vergrößert, die auch nach vier Jahren gleich erscheint.² Somit sind

¹Der Verlauf der Domänenwand kann auch im lateralen Phasenbild nachvollzogen werden.

²Die geringfügigen Unterschiede sind durch Qualitäts- und Größenunterschiede der verwendeten Messspitzen (beide vom Typ HQ:CSC17/Pt, aber aus unterschiedlichen Boxen), die Probenverschmutzung und kleine Unterschiede bei der LIV-Hintergrundkorrektur, die sich insbesondere auf schwache Signale auswirkt, begründet.

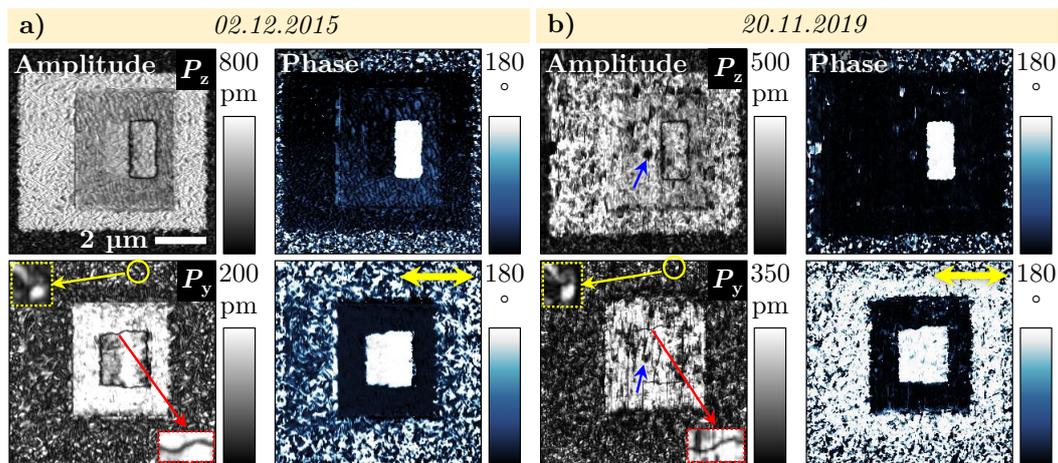


Abb. 7.1.: Langzeitstabilität geschriebener Domänen – vertikale und laterale PFM-Amplituden- und Phasenbilder der in Abb. 6.1 vorgestellten Domänenstruktur, a) unmittelbar nach dem Polen (DART, Messdaten aus [25]), b) etwa vier Jahre später (resonant) – markiert sind detailgenaue stabile Domänenstrukturen im ungepolten Bereich (gelb, mit Vergrößerung), formstabile Domänenwände im elektrisch nachgepolten Bereich (rot, mit Vergrößerung) und Probenverschmutzungen (blau).

auch sehr kleine Domänen der, im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten, P[VDF-TrFE]-Proben langzeitstabil. Eine solche Stabilität von Domänen mit Größen von einigen 10 nm besitzen viele andere Materialien, z. B. die meisten Oxide, nicht [88, 165, 202]. In den vorgestellten Proben konnten dreidimensionale Domänenstrukturen erstellt werden, die über mehrere Jahre stabil sind. Alle, im Rahmen der Arbeit vermessenen, Domänenstrukturen sind noch vorhanden, sofern sie nicht überschrieben wurden oder die Probenstellen durch andere Einflüsse beschädigt worden sind. Als ergänzendes Beispiel ist in Abb. F.34 (Seite 202) ein Übersichtsbild vom November 2019 gegeben, das ausschließlich Domänenstrukturen zeigt, die aus den Jahren 2015 und 2016 stammen.

7.2. Erhöhung der piezoelektrischen Antwort

Aus den bisherigen Betrachtungen ist bekannt, dass die piezoelektrische Antwort durch die Orientierung der Polarisation sowohl vertikal als auch lateral signifikant erhöht werden kann (vgl. Abschn. 4.3 und 5.1.1). In Abb. 7.2 sind die Erkenntnisse nochmals quantitativ anhand der in Abb. 5.2 vorgestellten Stelle zusammengefasst. Der Bereich wurde mit einer Spannung von +10 V elektrisch und mit einer Kraft von 150 nN mechanisch nach unten rechts gepolt.

In den Abb. 7.2a und 7.2b ist die vertikale PFM-Messung anhand von Amplituden- und Phasenbild dargestellt.³ Die lateralen PFM-Signale sind in den Abb. 7.2d und 7.2e wiedergegeben. Im Bereich der einheitlich hellen bzw. dunklen Phase sind die dazugehörigen Amplituden jeweils stark erhöht. Zur quantitativen Analyse wurden Linienprofile an etwa denselben Stellen in beiden Amplitudenbildern aufgenommen, die in den Abb. 7.2c (vertikal) und 7.2f (lateral) dargestellt sind. Zur Ermittlung der Amplitudenverstärkung ist die erhöhte Amplitude des jeweils gepolten Gebietes ins Verhältnis zur Umgebung gesetzt worden.

³Die Stelle wurde vertikal im IDS-Modus vermessen, um einen quantitativen Vergleich zur Amplitudenbestimmung in Abschn. 4.3 zuzulassen.

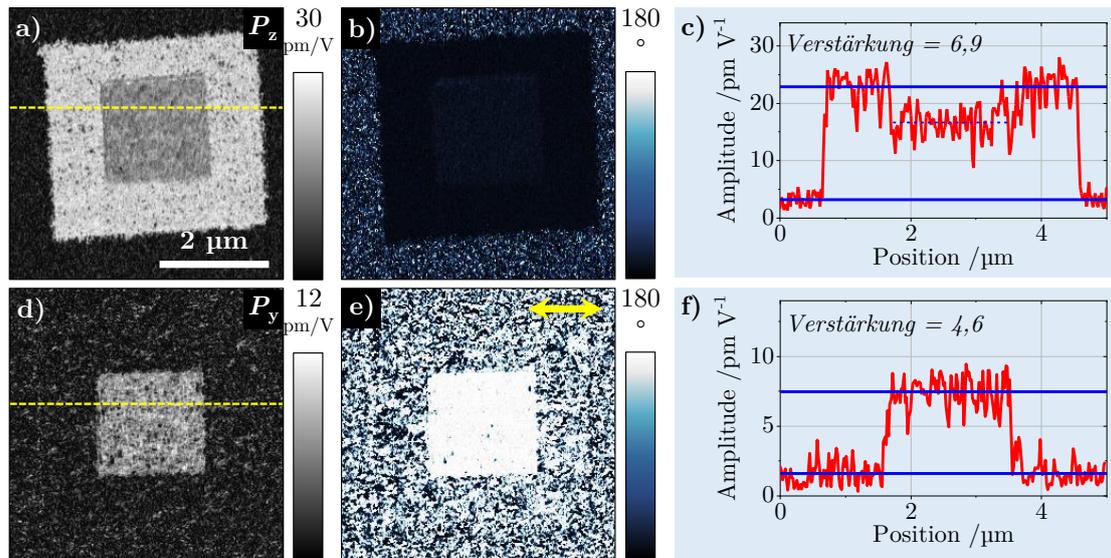


Abb. 7.2.: Zusammenfassung vertikaler und lateraler Amplitudenverstärkung der in Abb. 5.2 vorgestellten Stelle, a) und b) vertikales Amplituden- und Phasenbild (IDS), d) und e) laterales Amplituden- und Phasenbild (off-resonant), c) und f) Linienprofile aus den Amplitudenbildern (nahezu dieselbe Scan-Linie).

Durch das Mechanische Polen wurde im vorliegenden Beispiel eine Amplitudenverstärkung in der Ebene von $\approx 4,6$ erzielt, woraus eine effektive laterale piezoelektrische Konstante von $7,5\text{--}8,0\text{ pm/V}$ (für eine gepolte Probe) folgt. Für die vertikale Amplitudenverstärkung konnte, analog zu den Ergebnissen in Abschn. 4.3 (vgl. Abb. 4.7), auch für die vorliegende Probenstelle eine Amplitudenverstärkung von $\approx 6,9$ (Abb. 7.2c) gemessen werden. Das effektive d_{33} wurde betragsmäßig zu 23 pm/V ermittelt. Zu bemerken ist, dass die beiden Verstärkungen hierbei nur für das angeführte Beispiel gelten. Bezugnehmend auf Untersuchungen anderer Stellen (nicht gezeigt) können diese Werte jedoch als repräsentativ angesehen werden.⁴

Zu bemerken ist ebenfalls, dass die vertikale piezoelektrische Antwort durch das Mechanische Polen leicht verringert ist. Dies ist vermutlich durch die leichte Aufräumung der Probe (infolge der mechanischen Beanspruchung) und die entstandene leicht modifizierte Oberflächendeckschicht begründet, die zu einer Beeinträchtigung der vertikalen Orientierung der Polarisierung beitragen können. Die mittlere vertikale Amplitude des mechanisch gepolten Bereiches ist im Linienprofil in Abb. 7.2c blau gestrichelt dargestellt. Sie ist etwa 27% geringer als die Amplitude des ausschließlich elektrisch gepolten Bereiches. In diesem Beispiel ist die vertikale Amplitude stärker als gewöhnlich reduziert. Üblicherweise betrug die Amplitudenverringernung infolge der mechanischen Beanspruchung nur wenige Prozent (maximal $\approx 20\%$), weshalb das Mechanische Polen nicht zu einer signifikanten Verschlechterung der vertikalen piezoelektrischen Eigenschaften geführt hat.

Die erhöhte piezoelektrische Antwort in der Ebene hat positive Auswirkungen für Anwendungen, deren elektrische und mechanische Eigenschaften auf einer Dehnung in der Ebene und einer guten mechanischen Kopplung beruhen. Ein Beispiel hierfür sind Energie-Ernter (engl. *energy harvester*). Es gibt bereits viele und z. T. erfolgreiche Ansätze, solche Energie-

⁴In Abschn. 4.3 wurde ein Betragswert von $\approx 26\text{ pm/V}$ für die vertikale Amplitude ermittelt. Im Rahmen der Messgenauigkeit und Spitzenqualität stimmen diese Werte überein.

Ernter auf Basis von P[VDF-TrFE] zu erstellen [203–206]. Dabei wurde zumeist besonderes Augenmerk auf das kristalline Wachstum oder die vertikale Vorpolygon gelegt. Gezielte Untersuchungen zu den Vorteilen einer lateral einheitlichen Orientierung wurden bisher nicht in der Literatur gefunden. D. Kim et al. untersuchten z. B. Energie-Ernter, in denen P[VDF-TrFE] und eine Elektrode auf eine Metallfeder aufgebracht wurde. Untersuchungsgegenstand war die Spannungserzeugung bei Stauchung der Feder. Dabei traten ebenso Scherkräfte auf, die im Falle einer ebenso lateral orientierten Schicht ebenfalls einen Beitrag zur Spannungserzeugung leisten könnten.

Als weiteres Beispiel sind Anwendungen für die magnetoelektrische Kopplung zu nennen, die eine Abhängigkeit zwischen ferroelektrischen und magnetischen Eigenschaften herstellen [207, 208]. X. Zhao et al. untersuchten eine Heterostruktur aus einer P[VDF-TrFE]- und einer Kobalt-Schicht, in der die Magnetisierung des Kobalts durch Dehnungseffekte infolge des ferroelektrischen Schaltens vom Polymer analysiert wurde. Spezielle Dehnungen (auch in der Ebene) können durch lateral mechanisch gepolte Schichten erzeugt werden. Insbesondere bei gezielten Domänenstrukturen in der Ebene wäre es hierbei interessant, den Einfluss der Dehnungsänderungen in unterschiedlich polarisierten Bereichen auf die lokale magnetoelektrische Kopplung zu untersuchen.⁵

Insbesondere in der Sensortechnik sind ferroelektrische Polymere ein interessantes Forschungsobjekt. So gibt es z. B. bereits Polymer-Tastköpfe, die mechanische Dehnungseffekte zur Spannungserzeugung nutzen [4]. Hierbei wird zumeist ebenfalls nur der (longitudinale) Druck senkrecht zur Oberfläche des Materials analysiert. Mithilfe mechanisch gepolter Schichten bestünde die Möglichkeit, auch Dehnungseffekte in der Ebene zu detektieren, so z. B. für das Messen transversaler Wellen oder von Scherbewegungen, die allein durch vertikalen Druck nicht messbar sind.

7.3. Komplexe Domänenmuster und Erzeugung definierter Domänenwände

Komplexe Muster der Domänenkonfiguration können wegweisend für funktionale Anwendungen sein. Schon früh wurde erkannt, dass PVDF-Materialien sehr interessant für ferroelektrische Speicheranwendungen und Datenspeicher sind [209–211], nicht zuletzt aufgrund ihrer einfachen und günstigen Herstellung aus der Lösung [9]. R. C. G. Naber et al. [212] und L. Malin et al. [213] berichteten über P[VDF-TrFE] als Gate-Materialien in Transistoren.

Mechanisches Polen bietet die Möglichkeit rein mechanischer Polarisationsausrichtung mit einer Ortsgenauigkeit von mindestens 20 nm.⁶ Die vertikale und die laterale Polarisationskomponente können unabhängig voneinander geschaltet werden. Ganze Flächen können einfach und weitgehend ohne Materialschädigung und -modifizierung geschrieben werden. Mittels der, ebenfalls zur lateralen Ausrichtung bekannten, Methode des *Tip-Trailing*-Feldes ist dies zumeist nicht möglich. Zum Vergleich ist das Hallesche Stadtwappen als Beispiel einer komplexen Domänenstruktur nochmals – mit beiden Methoden gepolt – in Abb. F.35 (Seite 203) dargestellt.

Die Möglichkeit der unabhängigen Kontrolle von lateraler und vertikaler Polarisationskomponente (z. B. P_y, P_z), als auch die Möglichkeit der Übertragung dazwischen, bietet

⁵Insbesondere an Domänenwänden treten lokal stark unterschiedliche Dehnungszustände auf, deren Einfluss auf die lokalen magnetischen Eigenschaften einer Heterostruktur zu untersuchen wäre.

⁶Die Ortsauflösung wird durch die Messspitzen- und Lamellengröße beschränkt.

die Perspektive eines Speichermediums, das an derselben Stelle vier verschiedene Zustände speichern kann – einen Vier-Zustands-Speicher.

Im Folgenden wird ein Beispiel erläutert, das zwei verschiedene Muster unabhängig voneinander in der vertikalen und der lateralen Polarisationskomponente speichert. Hierzu ist in Abb. 7.3a als Ausgangszustand das Hallesche Stadtwappen als rein laterale Domänenstruktur dargestellt, deren Herstellung in Abschn. 5.1.5.2 vorgestellt wurde. Anhand des, einheitlich dunklen, vertikalen und des hell-dunklen lateralen, Phasenkontrastes ist zu erkennen, dass die Domänen ausschließlich aus den Polarisationsrichtungen unten links und unten rechts bestehen (siehe Markierungen in Abb. 7.3a). Zur Vereinfachung wurde hierbei auf die Darstellung der Amplitudenbilder verzichtet. Diese sind ergänzend zu den Phasenbildern in Abb. F.36 (Seite 204) dargestellt.

Zunächst wurde die Stelle nun in der Weise modifiziert, dass durch elektrisches Schalten eine vertikale Domänenstruktur erzeugt wurde, ohne das lateral bestehende Stadtwappen zu verändern. Hierzu ist ein Punktmuster entsprechend eines Punktschreibversuchs [84, 88, 165] mit kleinen und großen Punkten elektrisch in die Probe geschrieben worden. Durch die Spannung -5 V sollte sichergestellt werden, dass die Polarisation ausschließlich vertikal um 120° (entsprechend den Erkenntnissen nach Abb. 6.3) geschaltet wird. Die Schreibzeit betrug für die kleinen Punkte 1 s und für die großen Punkte 10 s. Abbildung 7.3b zeigt die Phasenbilder nach dem Punktschreiben. Die Topographie hat sich nicht geändert. Im vertikalen Phasenbild ist das Punktmuster deutlich anhand des hellen Farbkontrastes zu erkennen, da die Polarisation dort nunmehr nach oben zeigt. Der laterale Phasenkontrast hat sich im Vergleich zu Abb. 7.3a nahezu nicht verändert. Das Stadtwappen ist als laterale Domänenstruktur weiterhin vorhanden. Es wurde also nur die vertikale Komponente geschaltet und es bestehen daher zwei voneinander unabhängige Domänenmuster. In den geschriebenen Punkten zeigt die Polarisation nun nach oben links bzw. oben rechts (abhängig von der lateralen Orientierung im Stadtwappen, siehe Markierung).

In einem letzten Schritt wurde die vertikale Domänenstruktur ins Laterale übertragen und das Stadtwappen somit überschrieben. Der ganze Bereich wurde nochmals von rechts nach links mit einer Kraft von 300 nN mechanisch beansprucht und anschließend abgebildet (Abb. 7.3c). Die Proben topographie ist durch das Mechanische Schreiben abermals leicht modifiziert worden. Die Konturen des Stadtwappens sind nicht mehr zu sehen. Im vertikalen PFM-Phasenbild ist die Punktstruktur vom vorherigen Schritt (Abb. 7.3b) weiterhin sichtbar. Der Phasenkontrast erscheint nur aufgrund einer Qualitätsveränderung der Spitze nicht mehr vollständig hell bzw. dunkel. Wie im lateralen PFM-Phasenbild ersichtlich ist, wurde das Stadtwappen überschrieben und das vertikale Punktmuster fein aufgelöst auf die laterale P_y -Komponente übertragen. Es sind nun ausschließlich 180° -Domänen – nach links unten und rechts oben zeigend (siehe Markierung) – im Probenbereich vorhanden. Durch gezielte Variation der *Slow-Scan*-Richtung (z. B. in der Ebene nach rechts oder in P_x -Richtung) sind auch hier deutlich mehr Polarisationsrichtungen realisierbar.

Ein weiteres Beispiel zur Verwendung der untersuchten P[VDF-TrFE]-Proben als Vier-Zustands-Speicher mittels elektrischen und mehrfachen Mechanischen Polens ist ergänzend in Abb. F.37 (Seite 205) gezeigt. Eine potentielle Anwendung der unabhängigen Kontrolle von vertikaler und lateraler Polarisationskomponente als Vier-Zustands-Speicher besteht z. B. in folgender Möglichkeit: Die laterale Polarisationskomponente speichert den Zustand der vertikalen Polarisation im Sinne eines Backup, bevor die vertikale Polarisation durch Anlegen einer Spannung verändert wird.

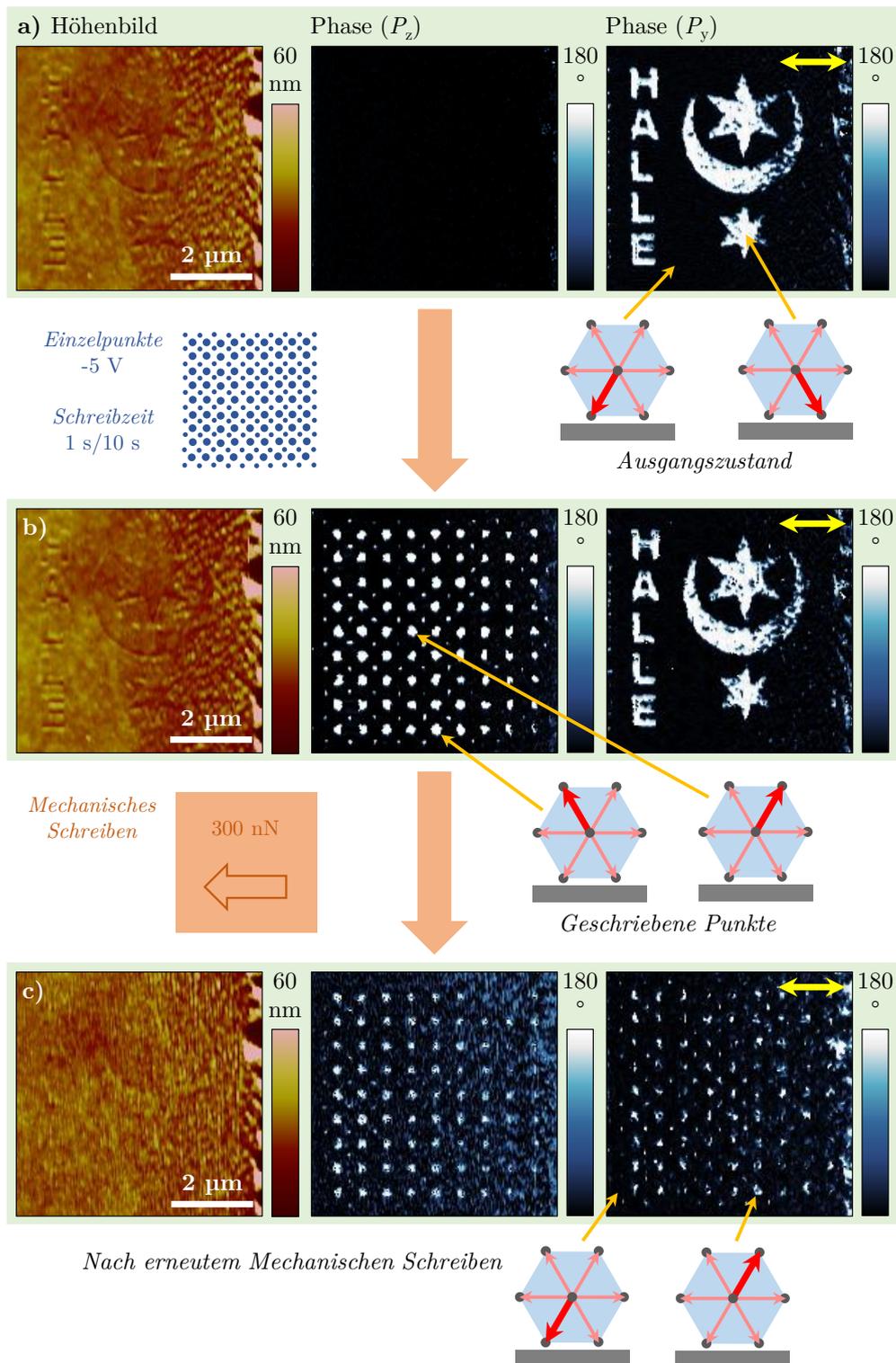


Abb. 7.3.: Anwendung des Mechanischen Polens als Vier-Zustands-Speicher durch unabhängige Kontrolle der vertikalen und lateralen Polarisationskomponente (Position aus Abb. 5.14): Höhenbild, vertikales und laterales PFM-Phasenbild (DART), a) im Ausgangszustand, b) nach dem elektrischen Schreiben von einzelnen Punkten, c) nach erneutem Mechanischen Schreiben – die Präparation der Zwischenschritte und die erzeugten Polarisationsrichtungen sind eingezeichnet.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, die ferroelektrische Domänenstruktur und insbesondere die Domänenmodifikation von P[VDF-TrFE]-Schichten auf einem Graphitsubstrat im Rahmen einer Kooperation der Fachgruppen *Funktionale Oxidische Grenzflächen* und *Experimentelle Polymerphysik* zu untersuchen. Das verwendete Material sowie die Probenherstellung wurden zuvor ausführlich im Rahmen der Dissertation von N. Shingne [26] sowie in der Bachelor- und Masterarbeit von M. Koch [27, 53] untersucht. Messungen aus [53] und der vorliegenden Arbeit ergaben eine geschlossene Schicht mit geringer Rauigkeit, in der nur die kristalline β -Phase nachgewiesen wurde und die Ketten parallel zum Substrat ausgerichtet waren.

Für die vorliegende Arbeit wurden mehrere Proben vorrangig mit verschiedenen Methoden der Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) und insbesondere mit der Piezokraftmikroskopie (*piezoresponse force microscopy*, PFM) untersucht. Die Ferroelektrizität des verwendeten Materials konnte nachgewiesen werden. Durch elektrisches Polen konnte die vertikale Polarisationskomponente ausgerichtet und ein effektives d_{33} von rund 26 pm/V erzielt werden. Die piezoelektrische Antwort wurde um bis zu einem Faktor 7 erhöht.

Zur Ausrichtung der lateralen Polarisationskomponente ist eine neue Methode – das MECHANISCHE POLEN – eingeführt worden. Dabei wurde ein elektrisch vorgepolter Bereich im Kontakt-Modus mit einer konstanten Andruckkraft zwischen 100 nN und 400 nN gescannt. Dies führte zu einer leichten Aufrauung der Oberfläche, wobei die Kristallstruktur der Schicht erhalten blieb. Die Polarisationskomponente parallel zur Schichtebene wurde dabei rein mechanisch in einer vorgegebenen Richtung orientiert. Große und über mehrere Jahre stabile Domänen mit dreidimensional einheitlicher Polarisation konnten erzeugt werden. Durch das Ausrichten der lateralen Polarisationskomponente wurde die laterale piezoelektrische Antwort um das Vier- bis Fünffache im Vergleich zu ungepolten Bereichen, in denen sich die lokalen piezoelektrischen Antworten teilweise gegenseitig auslöschten, erhöht. Es ergab sich eine deutlich homogenere Amplitude. Eine effektive laterale piezoelektrische Konstante d_{eff} von rund 8 pm/V wurde in den mechanisch gepolten Bereichen erzielt. Die resultierende Richtung der lateralen Polarisationskomponente wurde dabei durch die elektrische Polung und die *Slow-Scan*-Richtung beim Mechanischen Polen vorgegeben. Dies eröffnet die Möglichkeit, auch komplexe Domänenstrukturen mit hoher Genauigkeit zu erzeugen. Ein Bereich konnte dabei mehrfach mechanisch beansprucht werden. Durch elektrisches Nachpolen in mechanisch gepolten Bereichen mit ausgewählten Spannungen waren ebenfalls gezielte Domänenmodifikationen möglich. Durch Kombination von elektrischem Vor- sowie Nachpolen, *Slow-Scan*-Richtung und Mechanischem Schreiben konnten die Polarisationskomponenten gezielt um 60° , 120° bzw. 180° geschaltet und Domänenwände mit diesen Winkeln erzeugt werden. Im Rahmen zusätzlicher Versuche wurden verschiedene Einflussfaktoren wie die Umgebungsbedingungen, der Zeilenabstand, die Spitzengeschwindigkeit und der Spitzendruck beim Mechanischen Polen untersucht. Zudem wurde die P[VDF-TrFE]-Schichtdicke gezielt variiert.

Einen wichtigen Aspekt bildet das Verständnis des bisher nicht bekannten Phänomens des Mechanischen Polens. Erklärungsansätze mittels *Tip-Trailing*-Feld, Kontaktspannungen, flexoelektrischem Effekt oder dem *Mechanical Annealing* nach Y.-Y. Choi et al. [17] konnten ausgeschlossen werden. Stattdessen wurde eine Erklärung auf der Grundlage des ferroelastischen Effekts gegeben. Durch den mechanischen Druck, den die AFM-Messspitze auf die Probe ausübt, entstehen in der Probe Dehnungen, die die Einheitszelle und die damit fest verbundene Polarisation entsprechend der Dehnungsrichtung drehen.

Mit der neuen Methode des Mechanischen Polens ergeben sich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten, da sich die ausgerichtete laterale Polarisationskomponente vorteilhaft auf Devices, die auf elektrischen und mechanischen Eigenschaften in der Ebene beruhen, auswirken kann. Dazu gehört die Übertragung piezoelektrisch erzeugter Dehnungen in einem Schichtstapel. Die Möglichkeiten der Feinstrukturierung verschiedener Domänen und Winkel sowie die Langzeitstabilität der geschalteten Polarisation bieten zur Materialfunktionalisierung ebenfalls weitreichende Perspektiven.

Weiterführende Untersuchungen im Hinblick auf industrielle Anwendungen sollten die großflächige Nutzung des Mechanischen Polens zum Ziel haben. Hierbei bietet sich insbesondere die gezielte Untersuchung der Polarisationsausrichtung bei verschiedenen Spitzenradien an, um so ein Polen auch bei größeren Kräften und gleichzeitig größeren, damit im Zusammenhang stehenden, Linienabständen zu ermöglichen. Des Weiteren wird die Entwicklung mehrfacher Messspitzen in Form eines Kammes empfohlen, um das Mechanische Polen an mehreren Stellen gleichzeitig durchführen zu können. Zudem sind in Bezug auf die Grundlagenforschung weitere Untersuchungen zum Verständnis des Effektes notwendig. Die Ausweitung der Untersuchungen in Bezug auf weitere Einflussgrößen des Mechanischen Polens, z. B. die Nutzung anderer und ggf. mit einer Graphitschicht überzogener Substrate, wird ebenfalls empfohlen. Bisherige Versuche, die P[VDF-TrFE]-Schichten auf einem Siliziumsubstrat zu optimieren, führen zu sehr großen Lamellen, aber auch zu sehr rauen Proben [27]. Mess- und gerätetechnische Optimierungsmöglichkeiten bieten im Vergleich zum Standard-PFM (Kontakt-Modus) Messungen mit schädigungsärmeren Methoden, z. B. in Kombination mit dem PF-QNM- bzw. Hybridmodus. Durch die Gruppe von A. Kholkin konnten auch in diesen Modi bereits PFM-Untersuchungen durchgeführt werden [214]. Auch für die Untersuchung der Tiefe des ferroelastischen Schaltens in der P[VDF-TrFE]-Schicht gibt es neuartige Messtechniken, z. B. das Tomographische AFM, das durch schrittweises Abtragen der Oberfläche eine dreidimensionale Abbildung der Domänenstruktur ermöglicht [215, 216].

Es gibt bereits einige Arbeiten, die sich mit der Dynamik von Punktdomänen in P[VDF-TrFE]-Schichten auseinandersetzen [15, 61, 217]. Dabei wird zumeist jedoch nur die vertikale Polarisationskomponente betrachtet. Mittels eindeutiger Orientierung der lateralen Polarisationskomponente im Ausgangszustand und Beobachtung der lateralen Domänenwandgeschwindigkeit existieren ebenfalls weitreichende Forschungsmöglichkeiten – z. B. zur Optimierung eines möglichen Vier-Zustands-Speichers. Erste Ergebnisse hierzu konnten im Rahmen der Masterarbeit von C. Janetzki auf P[VDF-TrFE]-Schichten, die auf Silizium-Substrat hergestellt wurden, ermittelt werden [82].

Mit der neuen Methode des Mechanischen Polens konnte ein weites Feld für die definierte und fein aufgelöste Ausrichtung der Polarisation in der Ebene einer dünnen P[VDF-TrFE]-Schicht erschlossen werden. Da die laterale Polarisationskomponente solcher Schichten bisher in keiner Weise geordnet oder geschaltet wurde, bildet die vorliegende Arbeit die Grundlage für ein Bewusstsein der neuen Möglichkeiten, die sich durch eine gezielte nanoskopische Manipulation ergeben. Das Mechanische Polen bringt dieselben Anwendungsvorteile mit

sich, die für Oxidkeramiken durch das elektrische Polen erreicht werden. Oft wird dadurch eine Bauteilfunktion erst ermöglicht. P[VDF-TrFE] kann auch elektrisch gepolt werden, aber die hohe notwendige elektrische Feldstärke und das Anbringen von Elektroden können, insbesondere für Nanostrukturen in dünnen Schichten, ungünstig sein.

Die mechanische Manipulation auf der Grundlage des ferroelastischen Effekts könnte auf ähnliche Polymere in Schichtform übertragbar sein. Aufgrund einer hohen Elastizität, die Dehnungen der Größenordnung von 1 % ohne Schädigung der Mikrostruktur des Materials zulässt, erscheint die mechanische Umorientierung von kristallinen Einheitszellen auch in anderen Polymeren möglich. Dieses ferroelastische Phänomen könnte erlauben, die bereits üblichen Methoden zur mechanischen Modifikation von Polymeren, die jedoch in der Regel einen massiveren Umbau der kristallinen Mikrostruktur mit sich bringen, komplementär zu ergänzen.

Anhang

A. Verwendete Rasterkraftmikroskope

Im Rahmen der Doktorarbeit wurden verschiedene Rasterkraftmikroskope verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen. Jedes Gerät besitzt spezifische Vorteile. Eine Übersicht über die Mikroskope sowie die jeweils verfügbaren und verwendeten Modi ist in Tab. A.1 gegeben. Empfohlene Messparameter für die Standardmodi und Hilfen zur Programmbenutzung sind in Anhang D zu finden.

Modus	NTEGRA Aura	MFP3D	Dimension 3000	Multimode 8
<i>Topographie</i>				
Kontakt	✓ ^②	✓ ^②	✓ ^②	✓ ^③
<i>Tapping</i>	✓ ^②	✓ ^②	✓ ^②	✓ ^③
PF-QNM	–	–	–	✓ ^①
<i>Elektrische Messung</i>				
PFM DART	–	✓ ^①	–	–
PFM resonant	✓ ^①	✓ ^②	–	✓ ^③
PFM <i>off</i> -resonant	✓ ^①	✓ ^③	✓ ^②	✓ ^③
EFM	✓ ^①	✓ ^②	✓ ^③	✓ ^③
C-AFM/TUNA	✓ ^②	–	✓ ^①	–

Tab. A.1.: Übersicht über die Verfügbarkeit der für die Arbeit verwendeten AFM-Modi. Kontakt- und Tapping-Modus wurden hauptsächlich für Übersichtsbilder verwendet. Der IDS-Modus ist nicht aufgeführt, da er von den vorhandenen Geräten nicht unterstützt wird.

– Dieser Modus steht an diesem Gerät nicht zur Verfügung.

① Das Mikroskop ist das Standardgerät für diesen Modus.

② Der Modus ist an diesem Gerät verfügbar und wurde verwendet.

③ Der Modus wurde an diesem Gerät nicht für die Arbeit verwendet.

A.1. Multimode 8 (Abb. A.1c)

Das zur Fachgruppe *Experimentelle Polymerphysik* gehörende **Multimode 8** (BRUKER) mit Nanoscope 5-Controller entstand 2013 aus dem Umbau eines klassischen **Multimode-AFMs** der Fachgruppe *Allgemeine Werkstoffwissenschaften* mit „Nanoscope 3A“-Controller (Baujahr 1995). Es sind mehrere Probenscanner mit 100 μm und 13 μm Scan-Größe vorhanden. Das Gerät weist eine empfindliche und fein justierbare Optik auf, mit der sehr hohe Auflösungen bis zum Subnanometer-Bereich erzielt werden können (z. B. atomare



a) DI/VEECO D3000



b) ASYLUM MFP3D



c) BRUKER Multimode 8

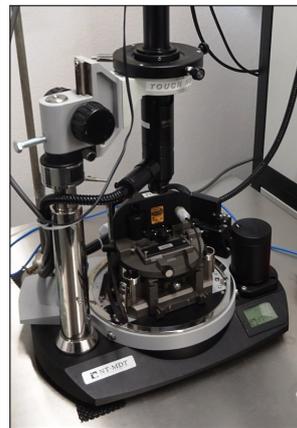
d) NT-MDT NTEGRA
Aura Luft-AFMe) NT-MDT NTEGRA
Aura Vakuum-AFM

Abb. A.1.: Zur Verfügung stehende Kraftmikroskope.

Gitterstruktur von Glimmer – Abb. G.9, Seite 211). Im Rahmen der Arbeit wurde die Installation des Gerätes durch die Firma Bruker mit begleitet. Es wurden mehrere Nutzer eingeführt und die Scanner wurden mehrfach kalibriert. Als Besonderheit des Gerätes ist der *PeakForce Quantum-Nano-Mechanical-Mapping-Modus* (PF-QNM) zu werten, mit dem oberflächenschonende Topographie-Aufnahmen mit hoher Auflösung sowie die Messung lokaler mechanischer Probeneigenschaften möglich sind – z. B. das lokale Elastizitätsmodul (E_m). Der PFM-Modus wurde im Rahmen der eigenen Arbeit im Gerät eingerichtet, aber nicht verwendet.

A.2. Dimension 3000 (D3000, Abb. A.1a)

Das Mikroskop der Fachgruppe *Allgemeine Werkstoffwissenschaften* (Baujahr 1997, DIGITAL INSTRUMENTS/VEECO) diente im Rahmen eines Praktikums und während der Masterarbeitszeit zum Erlernen der AFM. Im Juli 2017 wurde das Gerät in die Fachgruppe *Funktionale Oxidische Grenzflächen* umgesetzt. Zu den eigenen Aufgaben zählte die Geräteverantwortung

mit einigen Reparaturen sowie zahlreiche Hilfestellungen und das Einarbeiten anderer Nutzer. Das **D3000** besitzt einen $\approx 100 \mu\text{m}$ - x - x -Scanner, der eine $5 \mu\text{m}$ -Spanne in z -Richtung besitzt und oberhalb der Spitze angebracht ist. Der Probenhalter ist für große und hohe Proben (z. B. für Siliziumwafer und die Probenhalter der Laserdepositionsanlage) geeignet. Wie auch das Multimode besitzt es einen *Open-Loop*-Scanner, der beim Messen eine kontinuierliche *Slow-Scan*-Bewegung vollführt (veranschaulicht in Abb. 5.35, Seite 107). Mittels **Extended Tuna**-Zusatzmodul sind Strommessungen mit sehr hoher Auflösung (Rauschniveau 20 fA) möglich, weshalb das Gerät als Standardgerät für C-AFM-Messungen diente. Der PFM-Modus wurde im Rahmen der Arbeit mittels externem *Lock-In*-Verstärker („STANFORD RESEARCH SR830 DSP“) etabliert und auch für die vorliegende Arbeit verwendet.

A.3. MFP3D (Abb. A.1b)

Das institutseigene Rasterkraftmikroskopie (Baujahr 2010, ASYLUM RESEARCH) ist eins der beiden Hauptgeräte der vorliegenden Arbeit. Das **MFP3D** besitzt einen $\approx 90 \mu\text{m}$ - x - y -Scanner am Probenhalter (kein Röhrenscanner) und einen $15 \mu\text{m}$ - z -Scanner oberhalb der Messspitze. Somit ist auch die Messung rauher Proben möglich. Das AFM zeichnet sich insbesondere für ferroelektrische Messungen durch den, von ASYLUM RESEARCH entwickelten, *Dual-AC-Resonance-Tracking*-Modus (DART) aus. Bis Mitte 2016 wurden alle PFM-Messungen am **MFP3D** durchgeführt. Hystereseschleifen-Messungen sowie die Kraft-Kalibrierungen der Messspitzen wurden bis auf wenige Ausnahmen ausschließlich am **MFP3D** vorgenommen. Im Rahmen der Arbeit wurden Modifikationsmöglichkeiten zum Anlegen von Spitzen-Spannungen $> 10 \text{ V}$ ebenso wie das ferroelektrische und das partielle Mechanische Schreiben spezieller komplexer Muster eingeführt. Die Programmversion 14¹ des Steuerprogramms wurde in Zusammenarbeit mit Asylum Research (F. Johann) so ergänzt, dass die Amplitudenkurven aufgenommener Hystereseschleifen-Karten (*ForceMaps*) bei Auswertung zur weiteren Analyse in *Mathematica* automatisch exportiert werden. Zur Probendrehung wurde eigens für das Gerät ein manueller Drehhalter (siehe Abb. A.2) gebaut. Es bestand eine Beteiligung beim Aufbau des Dämpfungstisches sowie eine zeitweise kommissarische Geräteverantwortung, im Rahmen derer die Gerätesoftware mehrfach aktualisiert und kleinere Reparaturen vorgenommen wurden. Ergänzend soll erwähnt werden, dass das Gerät auch für ferroelektrische Messung mit *in-situ* reversibler Dehnung auf mit piezoelektrischem Substrat (PMN-PT) geeignet ist. Hierfür wurden separate Kabelverbindungen gelegt.

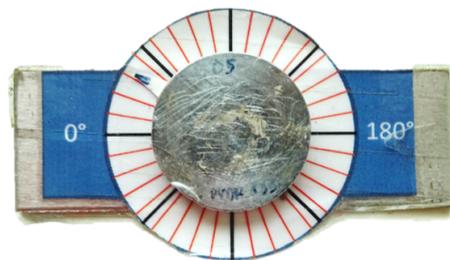


Abb. A.2.: Drehbarer Probenhalter für das **MFP3D**.

¹Die aktuelle Programmversion ist Version 15.



Abb. A.3.: Aufbau des NTEGRA-Systems, links steht das Luft-AFM und rechts das Vakuum-Kühlsystem.

A.4. NTEGRA Aura (2 Systeme, Abb. A.1d+e)

Vom NTEGRA Aura-System (Baujahr 2008 – 2015, NT-MDT) stehen in der Fachgruppe *Funktionale Oxidische Grenzflächen* zwei Geräte zur Verfügung, ein Hochvakuum-Aufbau (Enddruck $\approx 10^{-5}$ mbar) mit Kühloption bis zu Temperaturen von -160°C als Spezialentwicklung der Firma SURFACE (Vakuum-AFM) und ein Gerät für Standardmessungen unter Raumbedingungen (Luft-AFM). Die Geräte sind modular aufgebaut, sodass die meisten Komponenten in beiden Systemen eingesetzt werden können. Es existieren zwei AFM-Controller (*Nova P9* und *Nova P8*) mit separaten Computern, die ebenfalls mit beiden Geräten verbunden werden können. Dafür wurden die Systeme, deren Dämpfungstische, alle zugehörigen Geräte und Komponenten im Labor so angeordnet, dass alles miteinander koppelbar ist. Der optimierte Messaufbau des Labors E.38.0 der Fachgruppe ist in Abb. A.3 dargestellt. Folgende Scanner-Messkonfigurationen stehen ausschließlich für das Luft-AFM (links) zur Verfügung:

- 100 μm -Probenscanner² mit festem Messkopf³ und **SSRM**- (Messspitze geerdet, Standardkonfiguration) oder **SKM**- (Spitze auf Probenpotential) Cantileverhalter
- 50 μm -Probenscanner mit festem Messkopf und **SSRM**- oder **SKM**-Cantileverhalter

Folgende Messkonfiguration ist für den Vakuumaufbau notwendig, kann aber auch im Luft-AFM verwendet werden:

- 100 μm -Spitzen-scanner mit eingebauter Messapparatur (**SMENA**-Kopf) und festem Probenhalter

Die Konfigurationen können z. T. auch untereinander kombiniert werden. Mit dem **SSRM**-Spitzenhalter (am festen Messkopf) sowie dem **SMENA**-Kopf können Strommessungen mit einer Auflösung von $\approx 1,4\text{ pA}$ durchgeführt werden. Die in der Arbeit präsentierten

²Alle Scanner sind *Closed-Loop*-Scanner.

³Es stehen zwei feste Messköpfe zur Verfügung.

PFM-Messungen wurden zumeist mit dem *Nova P9*-Controller⁴ am Luft-AFM in Standardkonfiguration mit **SSRM**-Cantileverhalter durchgeführt. Für EFM-Messungen kam die Konfiguration mit **SKM**-Messspitzenhalter zum Einsatz. Das AFM diente in der vorliegenden Arbeit als Standardgerät für nicht-resonante PFM-Messungen und EFM-Messungen.

Für das **NTEGRA Aura**-System stehen mehrere Zusatzkomponenten zur Verfügung und wurden z. T. für die vorliegende Arbeit verwendet:

- *Signal-Access-Box* zum Auslesen und Modifizieren von Mess- und Steuersignalen (fest im Messaufbau mit *Nova P9*-Controller integriert)
- Heiztisch zum Aufheizen von Proben bis zu Temperaturen von 150 °C
- *In-Plane*-Magnet (für Magnetfelder bis zu ≈ 200 mT) und *Out-of-Plane*-Magnet (für Magnetfelder bis zu ≈ 50 mT) inklusive Hall-Sensor und Wasserkühlung – nur verwendbar mit dem **SMENA**-Kopf
- STM-Messkopf für die Verwendung mit einem Probenscanner (für das Luft-AFM)
- Kühlapparat für das Vakuum-AFM als Spezialentwicklung der Firma SURFACE (inklusive *Dewar*, Probenhalter, Kupferlitze zur schwingungsarmen Kühlung der Probe, Heizer, Stickstoff-Level-Controller zur automatisierten Stickstoffzufuhr, 50 Liter-Stickstoff-Kanne)

Die Zusatzkomponenten bedingen zum Teil spezielle Aufbauten der Gerätekonfiguration (z. B. die Positionierung von zusätzlichen Spiegeln etc.). Weiterhin stehen verschiedene – im Rahmen der Doktorarbeit in Zusammenarbeit mit der Elektronik-Werkstatt des Instituts für Physik entwickelte – elektronische Zusatzgeräte zur Verfügung.

- Vakuum-Schutz-Controller, mit dem das Vakuum-AFM nur bei Raum-Bedingungen oder Drücken $\leq 10^{-3}$ mbar freigeschaltet ist, um elektrische Durchbrüche (u. a. des Scanners) bei schlechtem Vakuum zu vermeiden. Hierfür wird die von der Vakuummessröhre ausgegebene Spannung analysiert. Die Standard-Freigabeeinstellungen sind in Abb. A.4 gezeigt.
- Invertierender 3-fach- und 10-fach-Spannungsverstärker (lineare Spannungsverstärkung für Frequenzen von 0 Hz bis 100 kHz)
- *Crosstalk-Compensator* zur Kompensation von *Deflection*- und *Lateral*-Signal-Überlagerungen. Beim **SMENA**-Kopf können zusätzlich durch die *x-y-z*-Scannerposition bedingte *Deflection*- und *Lateral*-Abweichungen korrigiert werden. Das Gerät ist entsprechend der Skizzierung in Abb. A.5 mittels *Signal-Access-Box* anzuschließen.

Die eigene Arbeit beinhaltete die Geräteverantwortung und Wartung mit hohem Arbeitsaufwand für beide **NTEGRA Aura**-Systeme. Im Rahmen dieser wurden Makros (z. B. zum automatisierten Mechanischen Polen (siehe Abb. D.4), dem automatisierten Abheben der Spitze von der Probe nach Ende einer Messung oder dem Entspannen des Scanners bei längeren

⁴Der *Nova P9*-Controller besitzt insgesamt 5 *Lock-In*-Verstärker (davon zwei sehr genaue LIV), mit denen im PFM-Modus gleichzeitig vertikales und laterales Signal und beim EFM gleichzeitig erste und zweite Harmonische ausgewertet werden können.

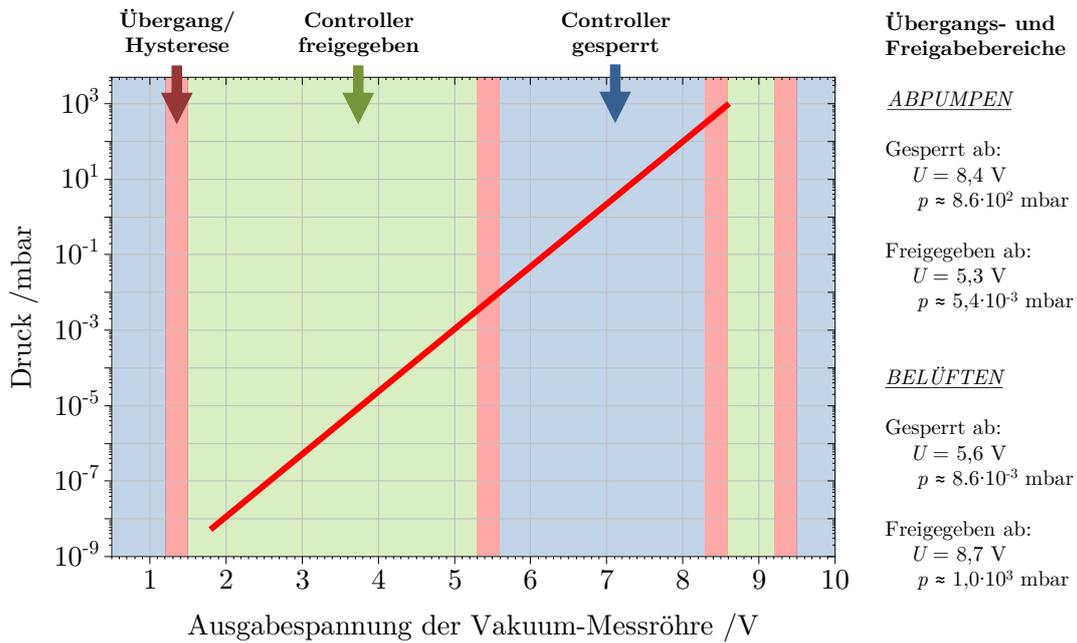


Abb. A.4.: Standardmäßig eingestellte Freigabebereiche für den Schutz-Controller am Vakuum-AFM (Druck-Diagramm aus Geräteanleitung).

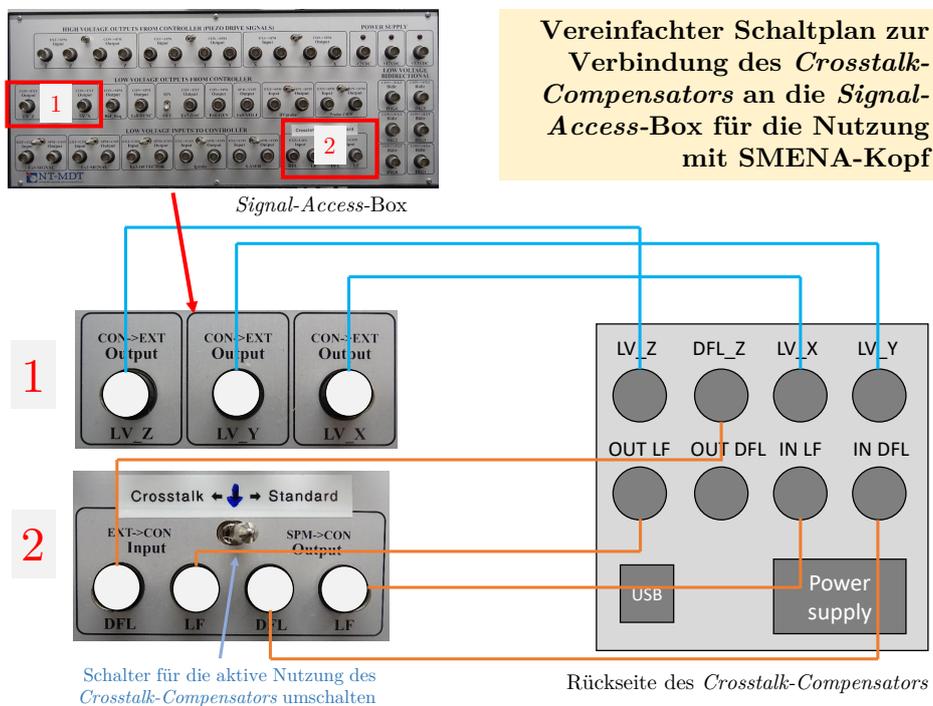


Abb. A.5.: Schaltplan zum Anschließen des Crosstalk-Compensators.

Messpausen⁵⁾ geschrieben, das Messprogramm optimiert und neue Modi implementiert. In Zusammenarbeit mit NT-MDT (S. Nesterov, A. Pethukov) wurden Programmupdates nach Wunsch erarbeitet und zur Verfügung gestellt. Gemeinsam mit T. Band wurden die Geräte aufgebaut sowie mehrfach auseinander genommen, geöffnet und modifiziert. In Zusammenarbeit mit W. Stein von SURFACE wurden intensive Tests zur Einrichtung des Vakuumaufbaus und der Kühloption durchgeführt, die bisher noch nicht abgeschlossen sind. Des Weiteren wurden die Tische und Aufbauten zur Schwingungsdämpfung beider Systeme optimiert. Umfangreiche eigene Reparaturen (z. B. Austausch des Lasers, Reparatur der Ventile, Reinigung der Vorpumpe und der Vakuummessröhre) gehörten ebenfalls zum Arbeitsumfang.

B. Verwendete Messspitzen

Im Rahmen der Doktorarbeit wurden verschiedene Cantilevertypen verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Hierbei wird eine Unterscheidung in Cantilever für die Topographie- und für die elektrischen Messungen vorgenommen. Für Informationen zur Herstellung von Messspitzen wird auf den Artikel von R. Guerre et al. [218] sowie die Buchkapitel von B. Bhushan et al. [111] und J. Hafner et al. [118] verwiesen.

B.1. Cantilever zur Topographiemessung

Die, nach Erfahrungswerten zur Topographiemessung verwendeten Cantilever, unterscheiden sich in Abhängigkeit vom verwendeten Messmodus. Eine Übersicht der wichtigsten Parameter der verwendeten Messspitzen ist in Abb. B.1 gegeben.

Spitzentyp	SSS-NCL	NCL	SCANASYST-AIR	HQ:CSC17/Pt
Hersteller	NANOSENSORS	NANOSENSORS	BRUKER	μ MASCH
Verwendeter Modus	<i>Tapping</i>	<i>Tapping</i>	PF-QNM	<i>Tapping</i>
Länge	225 μm	225 μm	100 μm	450 μm
Breite	38 μm	38 μm	20 μm	50 μm
Höhe	7 μm	7 μm	0,65 μm	2 μm
Kraftkonstante	48 N/m	48 N/m	0,2 N/m	0,18 N/m
Resonanzfrequenz	\approx 190 kHz	\approx 190 kHz	\approx 45 kHz	\approx 13 kHz
Bedampfung	-	-	Aluminium*	Platin
Spitzenradius	< 5 nm	< 10 nm	2 nm	< 30 nm

Tab. B.1.: Hersteller, verwendeter Messmodus und aus den Datenblättern entnommene Eigenschaften der zur Topographiemessung genutzten Cantilever; * Aluminium wurde nur auf die Rückseite des Cantilevers zur Erhöhung der optischen Reflektivität gedampft.

⁵⁾Am Scanner liegen im Ruhezustand x - y -Spannungen der letzten Messposition und in z -Richtung -300 V an.

SSS-NCL und NCL Die Cantilever dieser Typen sind die standardmäßig verwendeten Cantilever für den *Tapping*-Modus. Im Vergleich zu den ebenfalls vorhandenen Cantilevern der NCH-Familie sind sie besser für die weichen Polymeroberflächen geeignet, da sie geringere Schädigungen verursachen. Dennoch muss bei diesen Spitzen immer auf einen hohen *Setpoint* geachtet werden. Für hochauflösende Aufnahmen wurden die SSS-NCL-Messspitzen verwendet, die einen besonders kleinen Öffnungswinkel der Messspitze und einen sehr geringen Spitzenradius besitzen. Aufgrund dessen verschmutzen die Spitzen jedoch sehr schnell und werden stumpf. Für Übersichtsaufnahmen wurden daher bevorzugt NCL-Cantilever verwendet, deren Spitzenradius zwar etwas größer und die Auflösung somit geringer ist, die aber wesentlich langlebiger sind. Eine REM-Aufnahme eines SSS-NCL-Cantilevers ist in Abb. B.1a dargestellt.

SCANASYST-AIR Die speziell für den PF-QNM-Modus entwickelten Cantilever bieten die aufgrund des kleinen Spitzenradius und Öffnungswinkels die beste Auflösung und wurden für hochauflösende Messungen verwendet. Aufgrund der Messtechnik des PF-QNM-Modus und der geringen Kraftwechselwirkung wird die Oberfläche mit diesen Spitzen nicht geschädigt. Sie sind jedoch nicht für andere Modi verwendbar. Der Cantilever besitzt eine Dreiecksform, um ihn gegen Torsionseffekte zu stabilisieren. Ein Beispielbild einer den verwendeten Cantilevern ähnlichen PNP-TR-Spitze ist in Abb. B.1b gezeigt.

HQ:CSC17/Pt Die Cantilever wurden ähnlich den HQ:NSC18/Pt-Spitzen nur für Übersichtsbilder verwendet, um z. B. eine spezifische Probenstelle für weiterführende Messungen im PFM- oder C-AFM-Modus zu finden. Die Bilder sind aufgrund der breiten Messspitze nicht hoch aufgelöst.

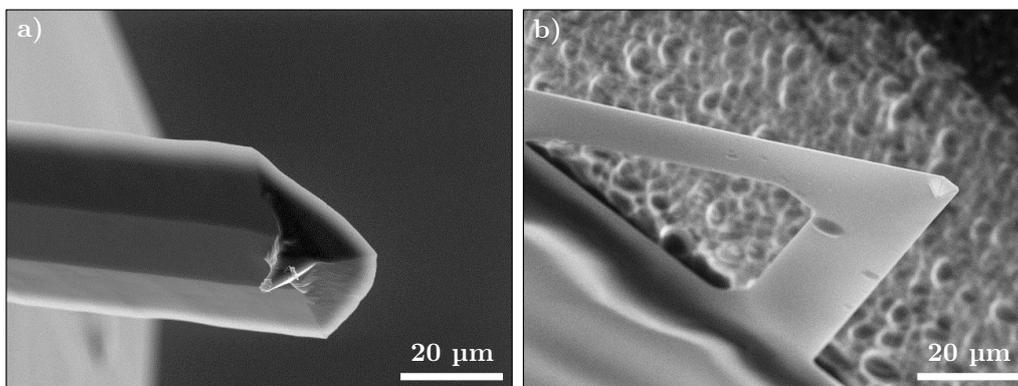


Abb. B.1.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen a) eines (verschmutzten) SSS-NCL-Cantilevers und b) eines formtechnisch den SCANASYST-AIR ähnlichen PNP-TR-Kontaktmodus-Cantilevers von NANOWORLD.

B.2. Cantilever für die Piezokraftmikroskopie und andere elektrische Modi

Auch für elektrische Messungen wurden verschiedene Messspitzen verwendet. Die Auswahl wurde, inspiriert durch eigene Erfahrungen und andere Abschlussarbeiten getroffen [141, 219–222]. Die wichtigsten, den jeweiligen Datenblättern entnehmbaren Eigenschaften der hauptsächlich verwendeten Spitzentypen sind in Tab. B.2 zusammengefasst.

Spitzentyp	HQ:CSC17/Pt	HQ:NSC18/Pt	PPP-CONTSCPt
Hersteller	μ MASCH	μ MASCH	NANOSENSORS
Modus	PFM & C-AFM	PFM & EFM	PFM
Länge	450 μ m	225 μ m	225 μ m
Breite	50 μ m	27,5 μ m	48 μ m
Höhe	2 μ m	3 μ m	1 μ m
Kraftkonstante	0,18 N/m	2,8 N/m	0,2 N/m
Resonanzfrequenz	\approx 13 kHz	\approx 75 kHz	\approx 23 kHz
Bedampfung	Platin	Platin	Platin
Spitzenradius	< 30 nm	< 30 nm	< 25 nm

Tab. B.2.: Für elektrische Messungen verwendete Cantilever: Eigenschaften (entnommen aus den Datenblättern), Hersteller, Modus (für den sie genutzt geworden).

HQ:CSC17/Pt Die Standardspitzen für elektrische Messungen im Kontakt-Modus (PFM, C-AFM) an ferroelektrischen Polymeren sind zweifelsohne die HQ:CSC17/Pt-Cantilever. Alternativ sind auch die vom Aufbau ähnlichen PPP-CONTPt-Cantilever von NANOSENSORS verwendbar. Aufgrund der geringen Kraftwechselwirkungen wird die Probe mit diesen Spitzen nahezu nicht geschädigt. Sie sind insbesondere für das laterale Signal sehr sensitiv, besitzen jedoch bei nicht-resonantem vertikalen PFM ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Die REM-Aufnahme eines HQ:CSC17/Pt-Cantilevers ist in Abb. B.2a gezeigt. Verschiedene Ansichten des Cantilevers sowie der Messspitze sind zum Nachvollziehen der Form in Abb. B.3 dargestellt.

HQ:NSC18/Pt Die Cantilever sind der Standard für PFM-Messungen auf harten Oxidschichten (z. B. $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, BiFeO_3 , BaTiO_3) sowie für EFM-Messungen in dieser Arbeit. Im **NTEGRA Aura**-System.⁶ kann mit ihnen ebenfalls PFM auf Polymeren durchgeführt werden, ohne die Oberfläche zu zerstören. Insbesondere nicht-resonante vertikale PFM-Aufnahmen mit sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis (ohne *Buckling*-Einfluss) sind möglich. Für nicht-resonante laterale Messungen können sie verwendet werden (Qualität nicht so gut wie bei den HQ:CSC17/Pt-Spitzen). Für resonante laterale Messungen sind sie nicht geeignet. Die REM-Aufnahme eines HQ:NSC18/Pt-Cantilevers im Vergleich zu HQ:CSC17/Pt ist in Abb. B.2b gezeigt.

⁶Die Angaben für das **NTEGRA Aura**-System in diesem Abschnitt gelten für die Standardkonfiguration mit Probenscanner und **SSRM**-Spitzenhalter. Abweichende Werte ergeben sich für die Konfiguration mit **SMENA**-Kopf.

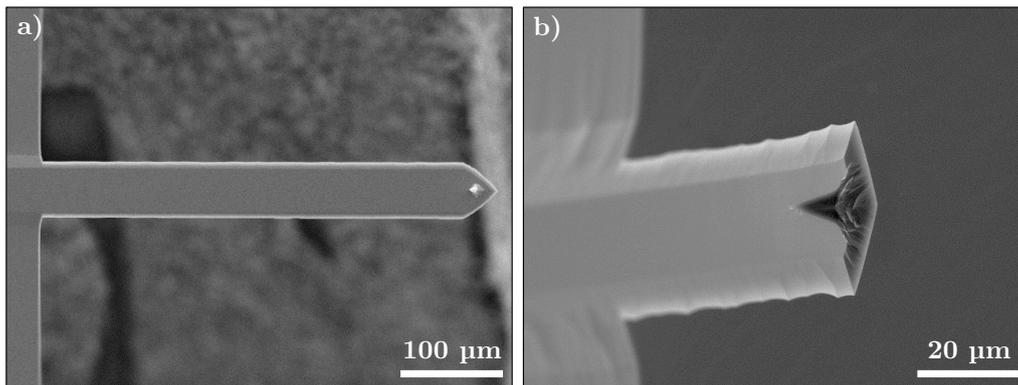


Abb. B.2.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines HQ:CSC17/Pt-Cantilevers (a) und eines HQ:NSC18/Pt-Cantilevers (b).

PPP-CONTSCPt Die Cantilever sind vom Hersteller für laterale Messungen empfohlen und kamen ebenfalls bei verschiedenen Versuchen zum Einsatz. Bei lateral resonanten Messungen ist die Bildqualität jedoch nicht so gut wie bei den HQ:CSC17/Pt-Spitzen. Vertikal nicht-resonante PFM-Messungen sind im Vergleich zu HQ:CSC17/Pt-Spitzen von deutlich besserer Qualität, rauschärmer und qualitativ ähnlich gut den HQ:NSC18/Pt-Spitzen. Sie besitzen einen etwas geringeren Spitzenradius als die HQ:CSC17/Pt, bzw. HQ:NSC18/Pt-Spitzen, weshalb die Auflösung etwas höher ist.

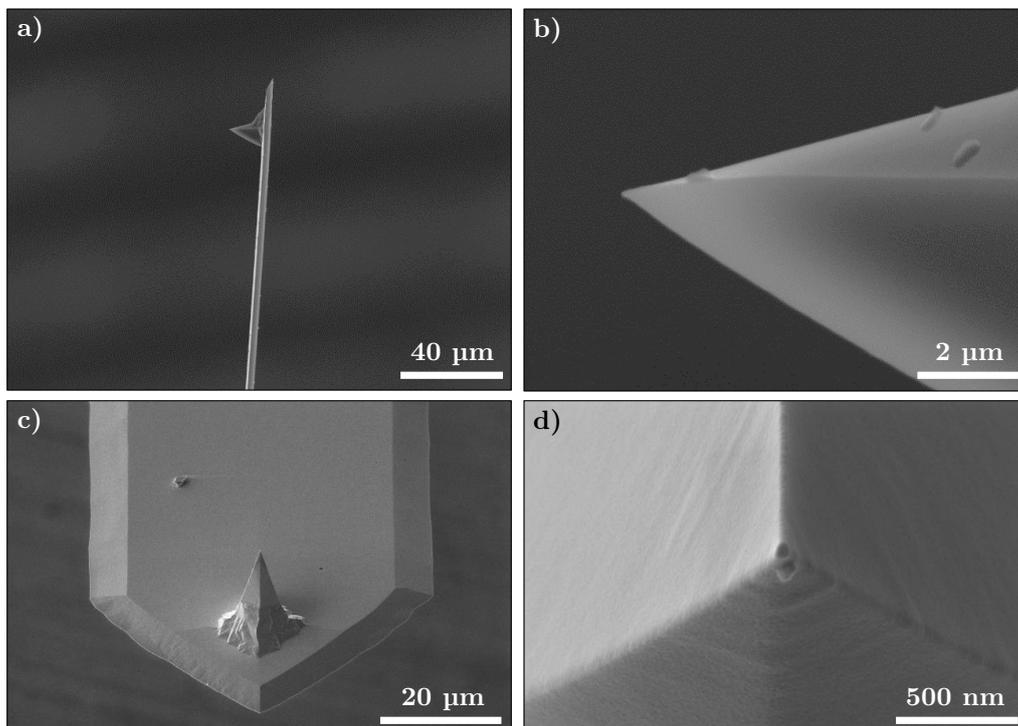


Abb. B.3.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen aus verschiedenen Blickwinkeln vom Federbalken eines HQ:CSC17/Pt-Cantilevers (a, c) sowie Vergrößerungen der Messspitze (b, d) – die Aufnahmen in c) und d) wurden von F. Syrowatka gemessen.

Spitzentyp	HQ:CSC17/Pt	HQ:NSC18/Pt	PPP-CONTSCPt
Vertikal	≈ 60 kHz bzw. ≈ 180 kHz	≈ 330 kHz	≈ 190 kHz
Lateral	≈ 220 kHz	600 – 800 kHz	≈ 380 kHz
Laterale Eignung	Sehr gut <i>Aber:</i> nicht jede Spitze für lateral resonante Messungen verwendbar, bei einigen Spitzen ist Abstand zwischen vertikaler und lateraler Resonanz ≤ 20 kHz – hierbei Überlagern des vertikalen Signals auf die laterale Messung*!	Nein kleiner Resonanzpeak, schlechtes Signal – Rausch – Verhältnis	Gut <i>Aber:</i> Kontrast etwas geringer als bei HQ:CSC17/Pt-Spitzen

Tab. B.3.: Ermittelte Richtwerte der Kontaktresonanz-Frequenzen für resonantes PFM bzw. DART-PFM für die verwendeten Messspitzen-Typen sowie deren Eignung für lateral resonante Messungen; * die in der Fachgruppe vorhandenen HQ:CSC17/Pt-Boxen **d1** und **d2** sind geeignet.

Dadurch wird die Probe mit diesen Spitzen eher geschädigt und es entstehen z. T. bereits nach wenigen Messungen Verschmierungen der Oberflächenstruktur. Des Weiteren sind sie stärker für *Crosstalk*-Effekte zwischen vertikalem und lateralem Signal anfällig.

Nicht-resonante PFM-Messungen wurden mit allen Spitzen einheitlich bei einer Frequenz von 17,365 kHz aufgenommen. Aufgrund der Unterschiede der Cantileverform und der freien Resonanzfrequenz unterscheiden sich die Kontakt-Resonanzen jedoch. Tabelle B.3 enthält eine Übersicht der experimentell ermittelten Kontaktresonanz-Frequenzen der drei vorgestellten Spitzentypen. Des Weiteren ist deren Eignung für lateral resonante Messungen nochmals zusammengefasst.

PFM wurde zudem an drei verschiedenen Rasterkraftmikroskopen (**NTEGRA Aura**, **MFP3D**, **D3000** – A) durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Aufbauten und optischen Geometrie ergeben sich verschiedene Kalibrierungsfaktoren für die vertikale und laterale inverse optische Cantileversensitivität (*inverse optical lever sensitivity*, InvOLS), die stark voneinander abweichen. Eine experimentell ermittelte Übersicht der InvOLS für die drei verwendeten Cantilevertypen in den jeweiligen Mikroskopen ist in Tab. B.4 gegeben. Es wird darauf hingewiesen, dass die angegebenen Werte als Richtwerte zu verstehen sind, die sich von Spitze zu Spitze unterscheiden. Messspitzen derselben Box weisen tendenziell ähnliche Werte auf.

Bezogen auf die jeweils gemessenen Cantilever-Kraftkonstanten ergeben sich somit für alle Mikroskope zum Teil stark unterschiedliche Kalibrierungen, deren experimentell bestimmte Richtwerte in Tab. B.5 für alle Spitzentypen in den Geräten zusammengefasst sind. Dementsprechend ist auch die Kraft, mit der die Messspitze beim PFM- bzw. C-AFM-Scan auf die Probe drückt, für jedes Mikroskop stark unterschiedlich. Ausgehend von den Kalibrierungen wurden typische Kraftwechselwirkungen für alle Messspitzen für einen *Setpoint* von 0,2 V bzw. 0,2 nA (stabiler Kontakt) berechnet. Diese sind in Tab. B.6 zusammengefasst und sind ebenfalls als Richtwerte zu verstehen, die für einzelne Messspitzen z. T. stärker abweichen können. Für quantitative Messungen sollte daher jede Spitze separat kalibriert werden.

Gerät	HQ:CSC17/Pt	HQ:NSC18/Pt	PPP-CONTSCPt
<i>Vertikal</i>			
NTEGRA Aura	25 – 40 nm/nA	20 – 25 nm/nA	≈ 20 nm/nA
MFP3D	150 – 210 nm/V	100 – 120 nm/V	90 – 110 nm/V
D3000	190 – 210 nm/V	–	–
<i>Lateral</i>			
NTEGRA Aura	≈ 20 nm/nA	30 – 45 nm/nA	≈ 35 nm/nA
MFP3D	70 – 85 nm/V	–	≈ 140 nm/V
D3000	20 – 40 nm/V	–	–

Tab. B.4.: Für die Spitzentypen aus vorhandenen Messdaten experimentell ermittelte Richtwerte für vertikale und laterale InvOLS. Die vertikale InvOLS für HQ:CSC17/Pt-Spitzen in der **NTEGRA Aura**-Konfiguration mit **SMENA**-Kopf beträgt 100 – 120 nm/nA. Laterale Richtwerte stehen nicht zur Verfügung.

Gerät	HQ:CSC17/Pt	HQ:NSC18/Pt	PPP-CONTSCPt
NTEGRA Aura	7 – 15 nN/nA	60 – 75 nN/nA	≈ 17 nN/nA
MFP3D	30 – 55 nN/V	250 – 370 nN/V	80 – 100 nN/V
D3000	70 – 80 nN/V	–	–

Tab. B.5.: Experimentell bestimmte Richtwerte zur Kraftkalibrierung der Messspitzen in den einzelnen Geräten.

Auf den P[VDF-TrFE]-Oberflächen sollte die Kraft über einen längeren Zeitraum nicht höher als 10 – 15 nN sein, um Oberflächenschädigungen zu vermeiden. Die geringsten Wechselwirkungskräfte sind mit dem **NTEGRA Aura**-System realisierbar. In diesem System können für PFM-Messungen alle Spitzen verwendet werden. Für das **MFP3D** und das **D3000** sind die HQ:CSC17/Pt-Spitzen zu empfehlen. Die PPP-CONTSCPt-Spitzen können ebenfalls im **MFP3D** verwendet werden, jedoch wird hier ein *Setpoint* $\approx 0,1$ V empfohlen, um Oberflächenschädigungen zu verringern bzw. zu vermeiden. In Tab. B.7 sind die möglichen (①) und empfohlenen (②) Messspitzen-Mikroskop-Kombinationen zusammengefasst.

Für spezielle Messungen und zu Testzwecken kamen zudem noch weitere Messspitzentypen zum Einsatz. Für hochaufgelöste PFM-Messungen wurden vereinzelt Spitzen des Typs HQ:DPER-XSC11 von μ MASCH verwendet, die einen kleineren Spitzenradius besitzen.⁷ Für mechanische Druckexperimente wurden Spitzen des Typs HQ:NSC15/Pt von μ MASCH verwendet, die den NCH-Spitzen ähnlich sind, aber zusätzlich mit Platin bedampft sind. Des Weiteren kamen Spitzen mit anderen Bedampfungsmaterialien zum Einsatz, so z. B. die magnetischen HQ:NSC18/Co-Cr/Al BS von μ MASCH sowie die, mit Diamant beschichteten, DDESP-FM-10-Spitzen von BRUKER. Für weiterführende Messungen sind in der Fachgruppe *Funktionale Oxidische Grenzflächen* zum aktuellen Zeitpunkt weitere Messspitzen mit Gold (Au), Platin-Silizit (PtSi) und Titan-Nitrit (TiN) vorhanden.

⁷Ein Chip besitzt vier Cantilever, weshalb die Spitzen für viele Untersuchungen ungeeignet sind. Es wurde der längste Cantilever mit 500 μ m Länge verwendet.

Gerät	HQ:CSC17/Pt	HQ:NSC18/Pt	PPP-CONTSCPt
NTEGRA Aura	$\approx 2 \text{ nN}$	$\approx 13 \text{ nN}$	$\approx 3,4 \text{ nN}$
MFP3D	$\approx 8 \text{ nN}$	$\approx 62 \text{ nN}$	$\approx 18 \text{ nN}$
D3000	$\approx 15 \text{ nN}$	–	–

Tab. B.6.: Experimentell bestimmte Richtwerte für die Wechselwirkungskräfte zwischen Messspitze und Probe bei einem stabilen Kontakt (Setpoint $0,2 \text{ nA}$ bzw. $0,2 \text{ V}$). Die tatsächlichen Kräfte sind abhängig von der Messspitze, aber für Spitzen derselben Box ähnlich.

Gerät	HQ:CSC17/Pt	HQ:NSC18/Pt	PPP-CONTSCPt
NTEGRA Aura	✓❶	✓❷	✓❷
MFP3D	✓❶	–	✓❸
D3000	✓❷	nicht geprüft	nicht geprüft

Tab. B.7.: Eignung der untersuchten Messspitzen für PFM-Messungen in den verwendeten Geräten entsprechend der Größe der Wechselwirkungskräfte (Tab. B.6).

❶ Die Kombination aus Messspitze und Gerät wird besonders empfohlen.

❷ Die Kombination aus Messspitze und Gerät ist möglich.

❸ Die Kombination ist möglich. Der Setpoint sollte aber nicht deutlich größer als $0,1 \text{ V}$ sein.

C. Allgemeingültige Farbkonventionen für AFM-Bilder

C.1. Verwendete Farbskalen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene AFM-Signale aufgenommen. Es wurde versucht, für alle Kanäle unterschiedliche, möglichst charakteristische Farbskalen zu wählen, um die Zuordnung der Bilder zu vereinfachen. Die folgende Übersicht in Tab. C.1 dient der Orientierung. Die einzelnen Modi sind in Absch. 2.2 (Seiten 26 ff.) vorgestellt. Jede Farbskala ist mit einem, den ganzen Farbbereich umfassenden, Wert S (z. B. 180° , 100 pm , 100 pA oder 1 a.u.) angegeben. Teilweise kommt ein – für die Auswertung zu meist unwichtiger – Offset S_0 hinzu. Je nach Modus ist der angegebene Wert entsprechend Tab. C.1 zu interpretieren.

C.2. Farbkonventionen für den PFM-Kontrast von P[VDF-TrFE]

In Tab. C.2 sind die Farbkonventionen für die vertikalen und lateralen PFM-Signale des Phasen- und des LIV- X -Signals von P[VDF-TrFE] (negative effektive piezoelektrische Koeffizienten) zusammengefasst und vorgestellt. Die Grundlagen sind in Abschn. 2.2.5 (Seiten 31 ff.) gegeben.

C.3. Farbkonventionen für den EFM-Kontrast

In Tab. C.3 sind die Farbkonventionen für elektrostatische Wechselwirkungen mit gebundenen Ladungsträgern (erste Harmonische) im Rahmen der Elektrostatischen Kraftmikroskopie (EFM) zusammengefasst. Die helle bzw. dunkle Farbe bezeichnet entgegengesetzte Ladungsvorzeichen. Die Grundlagen sind in Abschn. 2.2.6 (Seiten 43 ff.) gegeben.

AFM-Kanal	Modi	Farbskala	Farbbereich
Topographie bzw. Höhe	alle Modi		$-\frac{S}{2} \dots 0 \dots \frac{S}{2}$
Verbiegung bzw. Deflection	Kontakt		$S_0 \dots S_0 + S$
Amplitude	PFM		$0 \dots S$
Phase	Tapping & PFM		$S_0 \dots S_0 + S$ (PFM: $S_0 = 0$)
LIV- X & Y	PFM & EFM		$-\frac{S}{2} \dots 0 \dots \frac{S}{2}$
Koerzitiv-Spannung	SSPFM		$0 \dots U_{C,+/-} $
Strom	C-AFM		$0 \dots S$
Logarithmisches Elastizitätsmodul	PeakForce		$S_0 \dots S_0 + S$

Tab. C.1.: Übersicht der verwendeten Farbskalen.

	Phase		LIV- X -Kanal		
vertikal (<i>Defl</i>)	↓	↑	↓	kleine/keine Antwort	↑
lateral (<i>Lat</i>)	←	⇒	←	kleine/keine Antwort	⇒

Tab. C.2.: Farbvorgaben für PFM-Domänenkontraste im Phasen- und LIV- X -Kanal für $P[VDF-TrFE]$ (negative effektive piezoelektrische Koeffizienten). Die Pfeile verweisen auf die jeweilige Polarisationsrichtung. Für die $LiNbO_3$ -Testobjekte (positives d_{33}) gilt der umgekehrte Kontrast.

	LIV- X -Kanal		
Ladungen	-	neutral	+

Tab. C.3.: Farbvorgaben für Ladungskontraste im LIV- X -Kanal (erste Harmonische) in der Elektrostatischen Kraftmikroskopie (EFM).

D. Standardparameter für PFM, EFM und C-AFM

Der folgende Abschnitt gibt – auf den Erfahrungen der letzten Jahre basierende – Messhinweise und -parameter für die Modi PFM, EFM und C-AFM auf P[VDF-TrFE]-Oberflächen an den jeweiligen verwendeten Geräten (siehe Anhang A) wieder. Er darf nicht als vollständige Anleitung, sondern kann nur als Hilfestellung angesehen werden. Die analysierten Proben sollten möglichst sauber sein, um eine längerfristige (ggf. mehrjährige) Nutzung zu ermöglichen. Da P[VDF-TrFE]-Proben nicht chemisch, mittels Aceton, Ethanol und Wasser im Ultraschall-Bad, gereinigt werden können, sollten sie immer in einer Box (optimal im Trockenschrank oder Exsikkator) aufbewahrt werden und nicht zu lange ungeschützt an der Luft liegen. Vor der Verwendung sollten sie mit Druckluft abgepustet werden. Die verwendeten Spitzen sollten möglichst unbenutzt bzw. nicht verdreht oder stumpf sein.

D.1. Piezoresponse Force Microscopy

Die Piezokraftmikroskopie stellt den hauptsächlich in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modus dar. Dieser wurde an verschiedenen Geräten durchgeführt, deren wichtigste Parameter im Folgenden kurz aufgeschlüsselt werden. Generell ist es nur am **NTEGRA Aura** möglich, das vertikale und laterale PFM-Signal zeitgleich zu verarbeiten. Beim **D3000** sowie dem **MFP3D** müssen vertikale und laterale PFM-Messungen nacheinander durchgeführt werden. Geräteunabhängig werden folgende Empfehlungen gegeben:

- Da P[VDF-TrFE] ein sehr weiches Material und PFM eine Kontakt-Modus-Technik ist, sind möglichst kleine Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe einzustellen, um Schädigen am Probenmaterial zu vermeiden. Der *Setpoint* F_{SP} sollte $0,1 - 0,2$ nA bzw. $0,1 - 0,2$ V nicht überschreiten. Generell sind Wechselwirkungskräfte größer als 10 nN bis 15 nN zu vermeiden. Um dies sicherzustellen, wird empfohlen, die InvOLS und die Kraftkonstante jeder Messspitze zu kalibrieren (siehe Abschn. 2.2.2).
- Als anzulegende Wechselspannung wird $U_{AC} = 1,5$ V empfohlen, um starke und rauscharme Signale zu erhalten, eine Polarisationsumkehr aber zu vermeiden.
- Generell gilt für PFM-Techniken, nicht zu schnell zu messen, damit die *Lock-In*-Verstärker eine genügend hohe Mittelungszeit pro Messpunkt haben und das Rauschen minimiert wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat sich eine Geschwindigkeit von 5 ms/pt bzw. $0,3 - 0,5$ Hz (bei einer Auflösung von 256 px) bewährt.

NTEGRA Aura

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit hat sich das **NTEGRA Aura**-System zum Standardinstrument für nicht-resonantes PFM entwickelt. Resonante Messungen sind aber auch möglich. Es stehen drei Messköpfe zur Verfügung, mit denen PFM an Luft oder im Hochvakuum mit, an der Spitze oder an der Probe, angelegter Spannung durchgeführt werden kann. Im Folgenden wird die nicht-resonante Standardmessung mit Spannung an der Probe mit Probenscanner und dem **SSRM**-Spitzenhalter beschrieben. Die entgegengesetzt anliegende/anzugebende Spannung beim Scannen mit Spannung an der Spitze (z. B. am **MFP3D**) ist zu beachten.

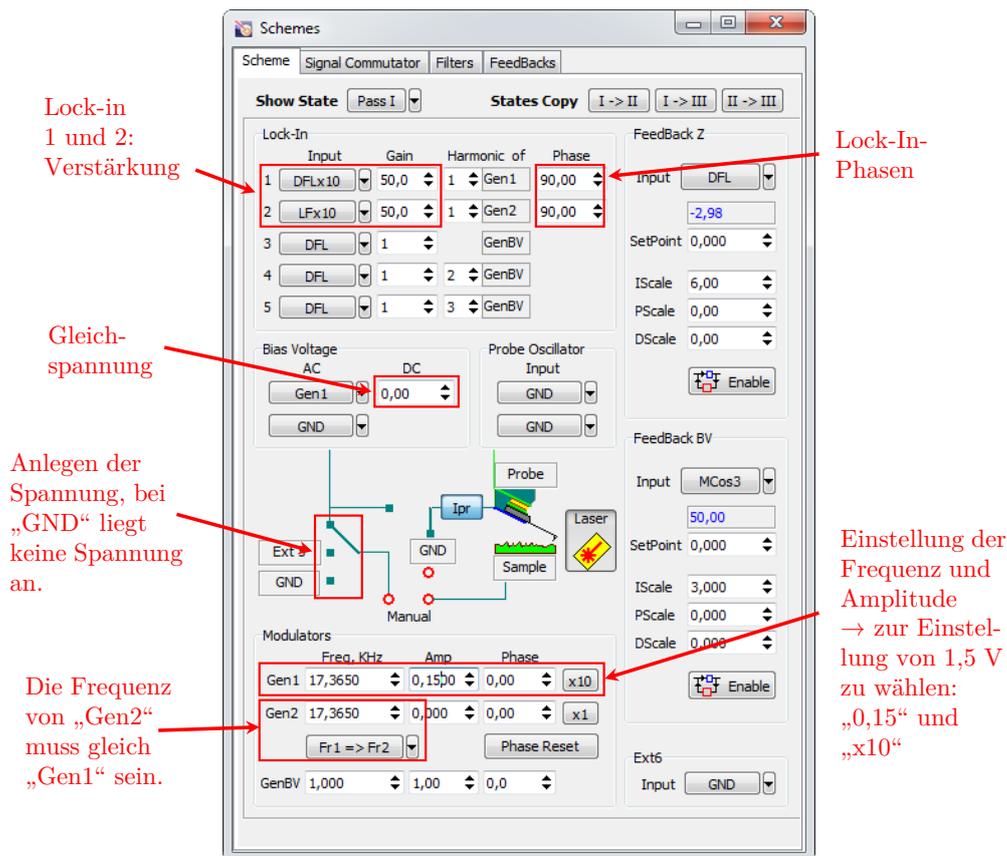


Abb. D.1.: Für nicht-resonantes Standard-PFM am *NTEGRA Aura* notwendige und zu verändernde Einstellungen im „Schemes“-Fenster.

- Nach Starten des Programms „Nova Px“ den eigens nach Messbesuch an der ETH Zürich geschriebenen Modus „PFM Custom Zürich (AC-sample)“ (im Kontakt-Bereich) aufrufen.
- Die Einstellungen sind entsprechend dem „SCHEME“-Fenster in Abb. D.1 einzurichten. Für die **Lock-In 1 und 2 Gains** wird der Wert „50“ empfohlen (Signalverstärkung insgesamt 500). Die Frequenz von 17,365 kHz hat sich als sehr praktikabel erwiesen.
- Die Gleichspannung kann im Feld **Bias Voltage - DC** eingegeben werden. Es wird empfohlen, bei Anlegen der Gleichspannung die Wechselspannung auszuschalten (gleich „0“ zu setzen).
- Die **Lock-In-Phasen** sind bei 90° zu belassen. Eine Phasenkorrektur wird erst im Nachhinein empfohlen, da die Phase sowohl von der Scan-Geschwindigkeit als auch von der Scan-Richtung abhängt.
- Die Messkanäle sind entsprechend des „ScanSettings“-Fensters in Abb. D.2 voreingestellt.⁸ **MCos1** und **MSin1** entsprechen dem *X*- und *Y*-Kanal der vertikalen Messung.

⁸**ACHTUNG:** Bei der Messung nicht alle acht Kanäle gleichzeitig auswählen. Dies kann zum Programmabsturz führen.

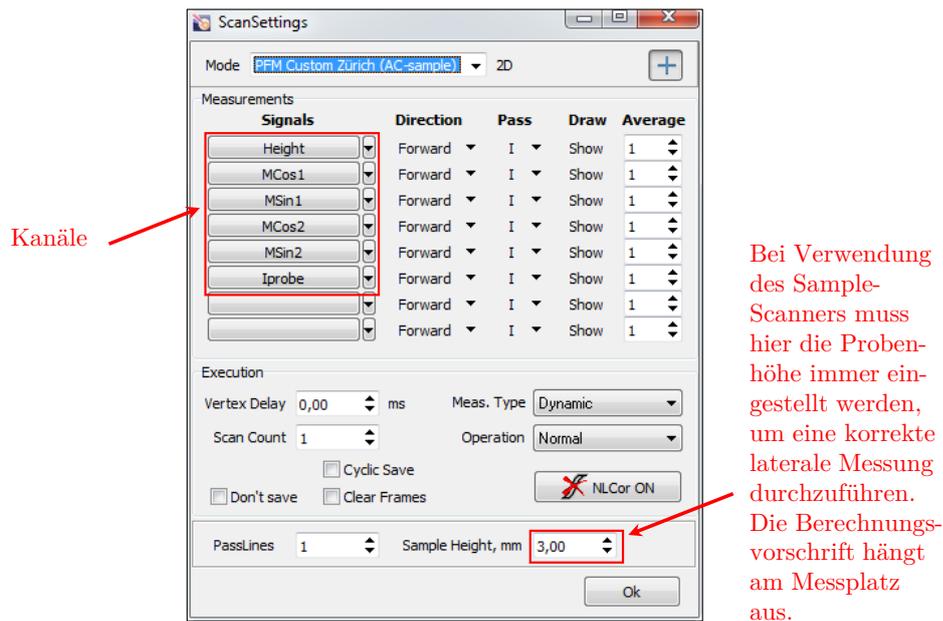


Abb. D.2.: Für nicht-resonantes Standard-PFM am *NTEGRA Aura* notwendige Einstellungen im „ScanSettings“-Fenster, das Bild zeigt die empfohlenen Einstellungen.

MCos2 und **MSin2** entsprechen dem *X*- und *Y*-Kanal der lateralen Messung. **IProbe** zeigt den effektiven Strom, der in der voreingestellten Konfiguration zeitgleich mit gemessen wird und einen Hinweis auf leckhafte Stellen in der Probe gibt.

- Das Programm bietet mehrere Möglichkeiten zur Einstellung der Scan-Geschwindigkeit (Hz, $\mu\text{m/s}$, s, ms/pt). Es wird die Einstellung 5 ms/pt empfohlen. Diese hat sich als guter Kompromiss zwischen Messgeschwindigkeit und Rauschen erwiesen. Im „SCHEME“-Fenster im Bereich „Filters“ sind dabei für **Mag1**, **Mag2** und **IProbe** jeweils 80 Hz einzutragen (bzw. 40 Hz für eine Messzeit von 10 ms/pt). Die empfohlenen Filtereinstellungen wurden experimentell optimiert, geringere Werte führen zur Schlierenbildung, höhere Werte führen zu erhöhtem Rauschen.
- Gute Werte für den **Feedback Gain** liegen im Bereich von 6 bis 8,⁹ um einen schnellen Regelkreislauf ohne Überschwingungen zu garantieren.
- Der Kraft-*Setpoint* kann einfach – bezogen auf den aktuell vorliegenden **DEFL**-Wert – mittels des Skriptes „Adjust SP“ \updownarrow eingestellt werden.
- Für die Aufnahme des Scans wird das selbst geschriebene Skript „Capture Withdraw“ \updownarrow empfohlen. Hierbei wird sichergestellt, dass die Spitze nach Beendigung einer Bildaufnahme abgehoben wird und nicht auf der Probe verbleibt (Gefahr der Generation von Überschwingungen).
- Es wird insbesondere bei langen Spitzen (z. B. HQ:CSC17/Pt) empfohlen, die *Fast-Scan*-Richtung des Cantilevers abhängig von der primär zu beobachtenden Polarisationsrichtung (vertikal oder lateral) zu machen:

⁹Diese Werte gelten für den Probenscanner mit festem Messkopf. Für den **SMENA**-Kopf sind üblicherweise größere **Gain**-Werte zu wählen.

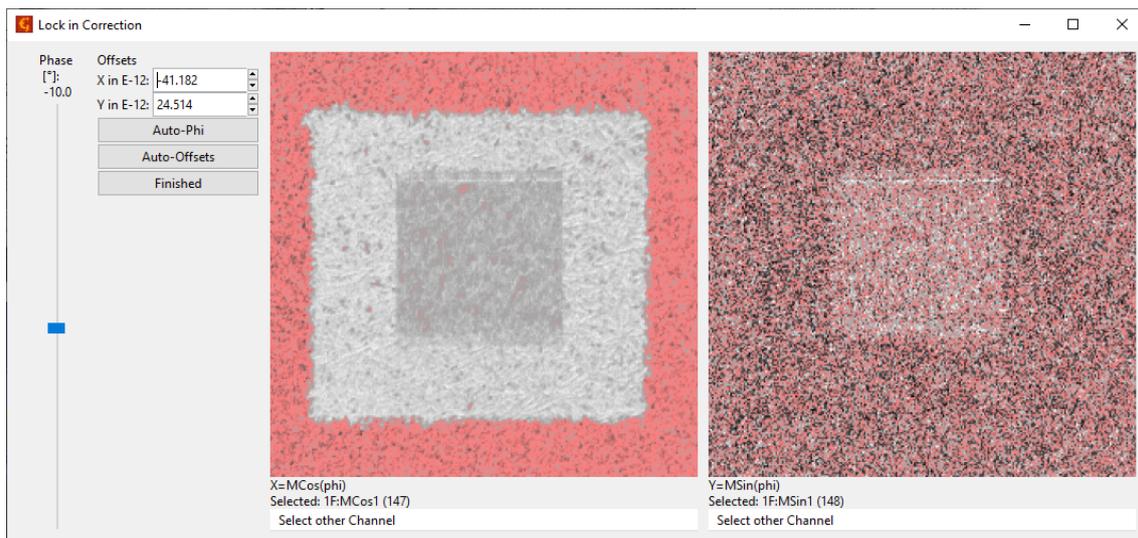


Abb. D.3.: Von C. Jantzki im Rahmen seiner Masterarbeit [82] programmiertes Gwyddion-Skript zur Korrektur der LIV-Ausgabe.

- Für die Beobachtung der vertikalen Komponente wird empfohlen, die *Fast-Scan*-Richtung senkrecht zum Cantilever zu wählen, z. B. .
- Für die Beobachtung der lateralen Komponente wird empfohlen, die *Fast-Scan*-Richtung parallel zum Cantilever (Vermeidung von *Crosstalk*-Effekten) zu wählen, z. B. .
- Ist noch nicht bekannt, welche Polarisationskomponente speziell beobachtet werden soll, wird eine Richtung parallel zu  empfohlen.
- Bei Aufnahme des letzten Bilder vor einer längeren Pause (z. B. einer Nacht) ist nach Start der Bildaufnahme das, zur Sicherung des Scanner-Piezos geschriebene, Skript „Scanner Save“  zu öffnen (vorher ggf. das Skript „Capture Withdraw“  beenden). Dadurch wird die Spitze nach Abschluss der Bildaufnahme mittels Motor von der Probe entfernt und der Scanner wird in **x**-, **y**- und **z**-Richtung entspannt (ansonsten besteht die erhöhte Gefahr eines Durchbruchs).
- Entgegen den meisten anderen Rasterkraftmikroskopen werden bei NT-MDT-Systemen sämtliche Bilder in eine Datei geschrieben. Es wird empfohlen, zwischen den Messkanälen zweier Bildern jeweils ein „Textframe“ mit fortlaufender Bildnummer einzufügen und diese in der Bildliste zu vermerken. Zum separaten Abspeichern der Bilder wird das Gwyddion-Skript „Split“  von C. Janetzki empfohlen.
- Für die Auswertung der PFM-Bilder wird ebenfalls die freie Software *Gwyddion* empfohlen.
 - Zur Korrektur der LIV-Phasenverschiebung und des systeminternen Hintergrundes kann das von C. Janetzki programmierte Skript „Lock in Correction“  (siehe Abb. D.3) verwendet werden. Mit dem Regler wird eine Korrdinatensystemdrehung zur Korrektur des Phasen-*Offsets* (φ_0) durchgeführt, sodass alle Informationen im *X*-Kanal enthalten sind und der *Y*-Kanal nur noch Rauschen enthält. Mithilfe

der *Offsets* wird der systeminterne Hintergrund (X_0, Y_0) abgezogen. Bereiche niedriger piezoelektrischer Antwort erscheinen so „rosa“. Die Korrektur kann zumeist automatisiert erfolgen („Auto“-Buttons).

ACHTUNG: Bei der Phasenkorrektur muss der Winkel immer beachtet werden, um eine quantitative Aussage der Polarisationsrichtung zu erhalten. Für hintereinander durchgeführte Messungen mit ähnlichen Parametern und gleicher Scan-Richtung sind die Werte immer gleich bis ähnlich.

- Amplitude und Phase können aus den korrigierten Daten anschließend im „Arithmetic“-Fenster  entsprechend den Gl. (2.18) und (2.19) auf Seite 34 berechnet werden.
 - Für das Mechanische Polen wird empfohlen, das Skript „MechAnneal“  (siehe Abb. D.4) zu verwenden.
- Achtung:** Aufgrund eines Bugs sind bei konstant anzulegender Kraft zwei „Steps“ mit nahezu gleicher Kraft anzugeben (z. B. 120 nN und 121 nN). „Bias Voltage“ wird im Rahmen des Skriptes auf **GND** gesetzt, damit Probe und Spitze auf Masse liegen. Vor Beginn eines PFM-Scans ist „Bias Voltage“ entsprechend Abb. D.1 links wieder an den Generator zu legen.

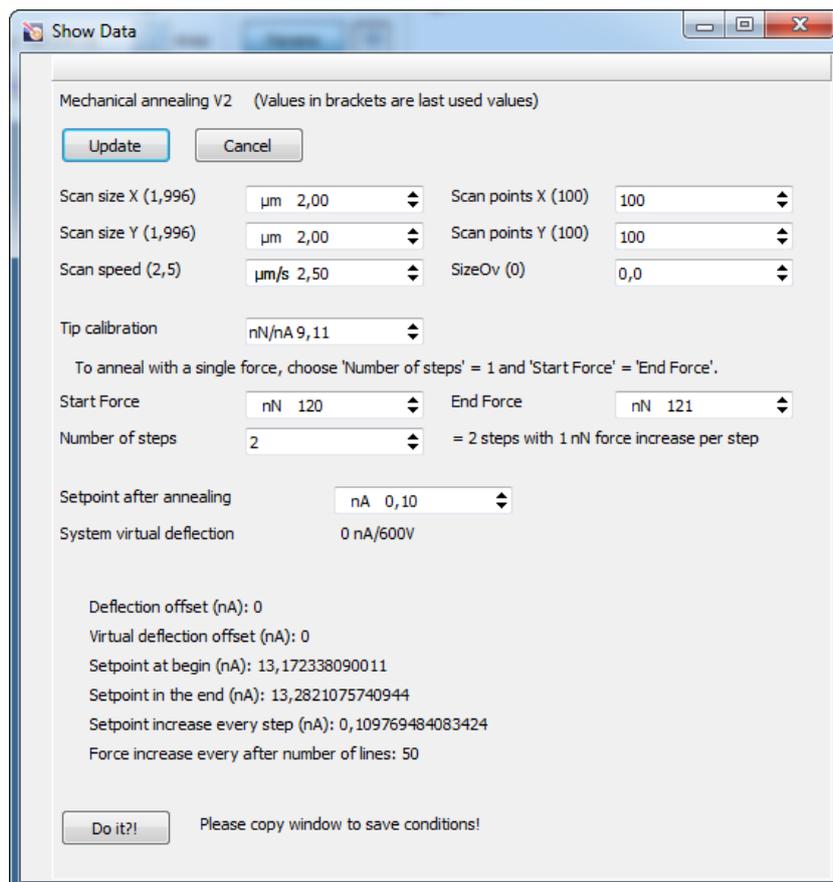


Abb. D.4.: Eigens erstelltes Skript zur Durchführung Mechanischen Polens.

- Für den Scan in Kontakt-Resonanz ist nur der **Lock-In 1** zu verwenden. Dieser ist (siehe Abb. D.1 oben) auf **DFLx10** für vertikales PFM oder auf **LFx10** für laterales PFM zu stellen. Es ist keine simultane Messung von vertikalem und lateralem Signal möglich. Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz ist die Spitze auf die Probe aufsetzen und ein „Resonanz“-Scan durchführen. Richtwerte für Resonanzfrequenzen sind für die verschiedenen Cantilever-Typen in Tab. B.3 (Seite 151) zusammengefasst.¹⁰ Es wird hierbei immer eine *Fast-Scan*-Richtung parallel zu  empfohlen. Da die Kanäle **MCos2** und **MSin2** keine verwertbaren Informationen enthalten, bietet sich stattdessen an, **MCos1** und **MSin1** zusätzlich in Retrace-Richtung (**Backward**) oder direkt Amplitude und Phase auszugeben (**Mag1** und **Phase1**) – bei resonanter Messung spielt der systeminterne Hintergrund zumeist nur eine untergeordnete Rolle.
- Bei Benutzung des **SKM**-Spitzenhalters liegt die Spannung immer an der Spitze an, die Probe ist zu erden. Bei direktem elektrischen Kontakt von Probe und Scanner liegt immer die Spannung „Bias Voltage“ an.
- Bei Verwendung des **SMENA**-Kopfes (z. B. in Vakuum) wird empfohlen, immer den, von der Werkstatt des Instituts für Physik gebauten, *Crosstalk Compensator* zu verwenden (Schaltplan in Abb. A.5 in Anhang A), da die optische Geometrie des Kopfes immer Überlagerungseffekte zwischen vertikalem und lateralem Signal bedingt. Der **SMENA**-Kopf ist ein Spitzenscanner, daher hängen die gemessenen **DEFL**- und **LAT**-Signale immer von der Scannerposition ab, was mithilfe des *Crosstalk Compensators* ebenfalls kompensierbar ist, um insbesondere auf P[VDF-TrFE]-Oberflächen große Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zu vermeiden. Der Einfluss des *z*-Scanners kann vereinfachend durch das Skript „Virtual Deflection“  korrigiert werden.

MFP3D

Das Instituts-AFM **MFP3D** ist in Kombination mit dem vorhandenen Dämpfungstisch sehr stark für Temperaturunterschiede und -änderungen empfindlich. Um *Drift*-Effekte zu vermeiden, sollten Messgerät und Messprogramm („Asylum Research“ Version 14, basierend auf „IGOR Pro“) mehrere Stunden vor Messbeginn eingeschaltet, sowie Probe und Messspitze eingebaut werden. Im Kontakt-Modus (für P[VDF-TrFE]-Proben) sollte vorrangig mit HQ:CSC17/Pt-Spitzen gearbeitet werden (siehe Fußnote 10 und Anhang B.2). Die ähnlichen PPP-CONTPt-Spitzen sind ebenfalls möglich, liefern beim lateralen PFM jedoch häufig nicht so gute Ergebnisse. Das **MFP3D** ist bezüglich der Piezokraftmikroskopie auf den DART-Modus optimiert, der daher hauptsächlich verwendet wurde.

Für die Messung von Hystereseschleifenkarten (*ForceMaps*) wird Software-Version 13 empfohlen, da diese in Zusammenarbeit mit F. Johann (ASYLUM RESEARCH) so modifiziert wurde, dass bei programminterner Auswertung der Karte jede Amplitudenkurve als separate Datei im Ordner „C:\HystPathFolder“ abgelegt wird, was wiederum weiterführende Auswertungen, z. B. mit einem vorgefertigten *Mathematica*-Script, vereinfacht.

- Nach Programmstart den Modus „DARTSSPFM“ öffnen.

¹⁰Nicht jede HQ:CSC17/Pt-Spitze ist für lateral-resonante Messungen geeignet. Ist der Abstand zwischen vertikaler und lateraler Resonanz nur ≈ 20 kHz und kleiner, wird das laterale vom vertikalen Signal überlagert und kann nicht mehr gemessen werden. Die in der Fachgruppe vorhandenen Boxen **d1** und **d2** sind geeignet.

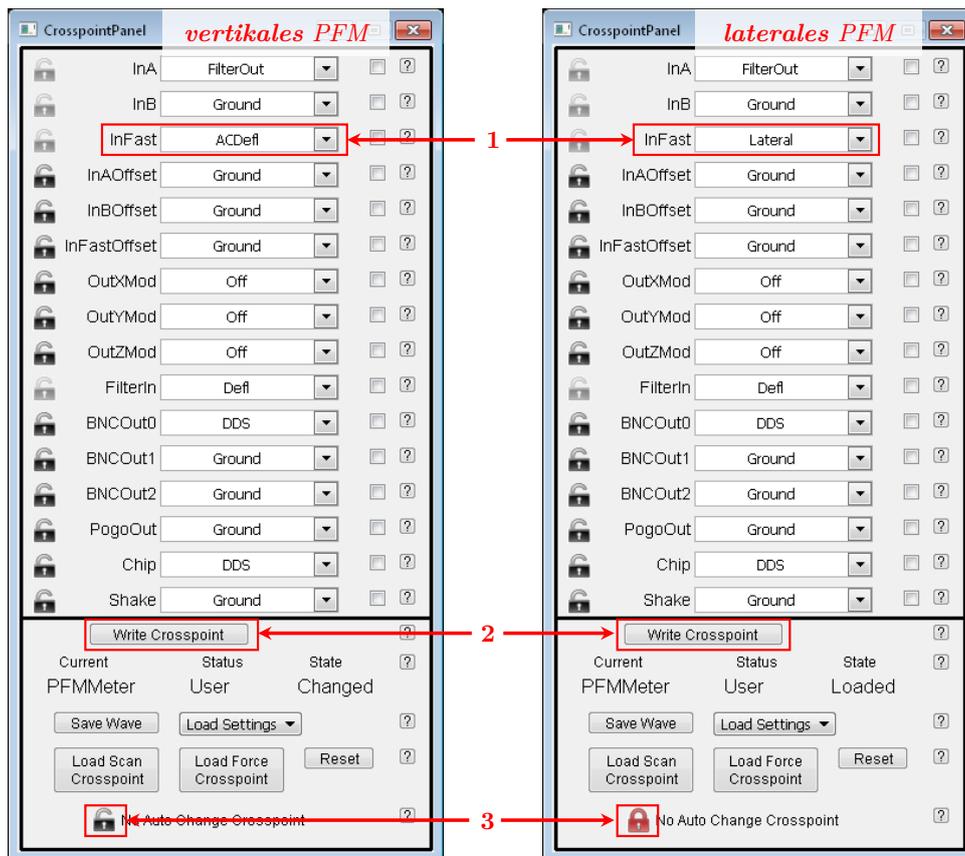


Abb. D.5.: Einstellungen für vertikales und laterales PFM im „Crosspoint Panel“.

- **Deflection** und **Lateral**-Signal sollten für eine hohe Empfindlichkeit der *Lock-In*-Verstärker nahezu Null sein. Als Toleranz wird maximal $\approx 0,2$ V empfohlen.
- Standardmäßig ist vertikales PFM eingestellt. Da das Gerät für laterale Messungen nicht optimiert ist, kann man das laterale PFM nur über einen Umweg im „Crosspoint Panel“ durchführen. Die jeweiligen Einstellungen sind in Abb. D.5 mit der entsprechenden Klick-Reihenfolge dargestellt.
ACHTUNG: Die Resonanzfrequenz ist bei jedem Modus-Wechsel neu zu suchen.
- Die aufzunehmenden Kanäle sind voreingestellt. Änderungen können im „Master Channel Panel“ vorgenommen werden. Es wird empfohlen, immer die Rohdaten und keine korrigierten Daten für das Höhenbild zu speichern. Hierfür ist in der Registerkarte **Ht** die Einstellung „Saved“ auf „None“ zu stellen. Des Weiteren sollten bei allen anderen Kanälen sowohl **Trace**- als auch **Retrace**-Signal gemessen werden, um das beste Signal zur Auswertung verwenden zu können. Standardmäßig wird nur das **Retrace**-Signal gemessen. Das **Trace**-Signal ist jedoch häufig störungsärmer. Zum Umstellen ist in den Reitern **A1**, **A2**, **Fr**, **P1** und **P2** für die Einstellung „Capture & Display“ die Option „Both“ zu wählen (siehe Abb. D.6).
- Standardmäßig werden im **MFP3D** anstelle den sonst üblichen *X*- und *Y*-Kanälen *Amplituden*- und *Phasen*-Signal gemessen. Die Umrechnung kann im Messprogramm

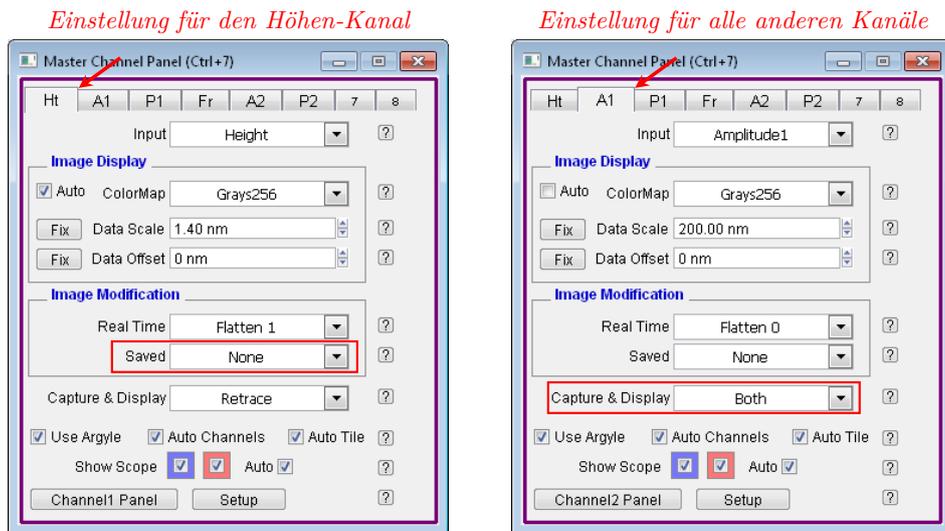


Abb. D.6.: Empfohlene Einstellungen für Änderungen im „Master Channel Panel“.

oder in *Gwyddion* vorgenommen werden. Die Umrechnungsvorschrift kann aus den Gl. (2.18) und (2.19) hergeleitet werden:

$$X = \text{Ampl} \cdot \cos(\text{Phase})$$

$$Y = \text{Ampl} \cdot \sin(\text{Phase})$$

- Alle wichtigen Einstellungen zum Scan können im „Master Panel“ vorgenommen werden. Als **Scan-Angle** wurde zumeist 0° verwendet – die *Fast-Scan*-Richtung ist hierbei parallel zur Cantileverorientierung eingestellt. Es gibt jedoch keine Präferenzen für den Winkel.
- Alle anderen Einstellungen werden im „DART Panel“ (siehe Abb. D.7) vorgenommen. Als Start-Frequenzen für die HQ:CSC17/Pt-Spitzen sind im Bereich „Tuning“ für vertikales PFM 180 kHz und für laterales PFM 220 kHz zu wählen. Als Abstand der beiden Anregungsfrequenzen (**Frequency Width**) wird 10 kHz empfohlen. Das Ermitteln der Kontakt-Resonanzfrequenz erfolgt manuell mittels „One Tune“. Hierfür muss sich die Messspitze auf der Probe aufgesetzt sein. Vor Beginn einer Messung sollte die Phase mit Klick auf „Center Phase“ automatisiert optimiert werden. Während der Messungen sind die Phasen **P1** und **P2** durch Veränderungen des **Phase Offset** auf 0° bzw. 180° zu korrigieren. Sollten bereits zu Beginn einer Bildaufnahme starke Störungen bzw. Phasensprünge in den Phasenbildern erkennbar sein, ist die Bildaufnahme abzubrechen und das Tuning ist zu wiederholen.
- Im Bereich „Imaging“ werden für die Topographie-Regelschleife **IGain** Werte von 10 bis 20 empfohlen. Der **DART I Gain** sollte zwischen 50 und 150 liegen. Dieser Wert bestimmt die Geschwindigkeit der Frequenz-Nachregelung im DART-Modus. Ist er zu niedrig, sind im *Frequenz*-Kanal nahezu ausschließlich Schlieren zu erkennen. Ist er zu hoch, besteht die Gefahr von Überschwingungen, die sich auf *Amplitude* und *Phase* auswirken und diese verfälschen.

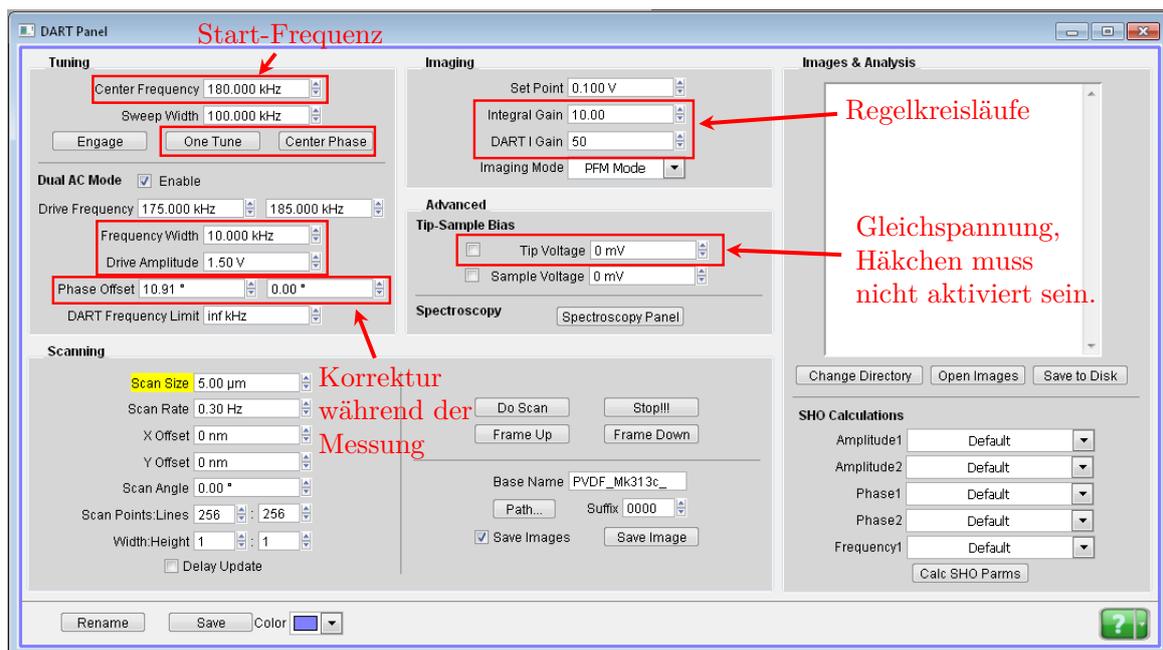


Abb. D.7.: Empfohlene Einstellungen und Einstellungsmöglichkeiten für das „DART Panel“.

- Mittels „Tip Voltage“ kann eine Gleichspannung an die Spitze angelegt werden. Es ist zu empfehlen, zuvor die „Drive Amplitude“ auf „0“ zu stellen. **ACHTUNG:** Aufgrund eines Programm-Fehlers liegt die Spannung meistens auch dann an, wenn das Feld nicht aktiviert ist.
- Die Durchführung vom resonanten PFM ist ebenfalls möglich. Am einfachsten kann dies eingerichtet werden, indem der **DART I Gain** auf „0“ gestellt wird und die Frequenz **1** direkt auf dem Resonanzpeak sitzt. Die Kanäle **A2** und **P2** enthalten dann keine Informationen mehr.
- Das MFP3D dient in der vorliegenden Arbeit als Standardinstrument zur Aufnahme von Hystereseschleifen. Diese werden im „DART Spectroscopy Panel“ aufgenommen (nicht gezeigt). Die Aufnahme lateraler PFM-Hystereseschleifen ist nicht möglich. Es wird empfohlen, die Amplitude der Wechselspannung U_{AC} auf 250 mV zu stellen und jeweils mindestens 4 Zyklen zu messen. Zur Auswertung sollte der jeweils erste Zyklus gelöscht werden. Aufbauend auf den Standardeinstellungen im Bereich „Drive“ sollte die **Frequenz** auf 0,1 Hz und **Optional Arg 3** auf 0,75 verändert werden. Hystereseschleife-Karten können im Bereich „Map“ eingestellt durchgeführt werden. Hierfür wird auf die Geräteanleitung verwiesen. Zur Auswertung existiert ein *Mathematica*-Skript.
- Im Rahmen der Bildauswertung wird empfohlen, die Ausgabe-Frequenzen **1** und **2** sowie jeweils die **Trace-** bzw. **Retrace-**Kanäle so auszuwählen, dass die verwendeten Bild-daten (*Amplitude* und *Phase*) die wenigsten Störungen (insbesondere Phasensprünge) aufweisen. Für Amplitude und Phase sind jeweils dieselben Messungen (z. B. „A1 Retrace“ und „P1 Retrace“ oder „A2 Trace“ und „P2 Trace“) zu verwenden. Bei Bild-vergleichen sollten ebenfalls immer dieselben Kanäle miteinander verglichen werden.

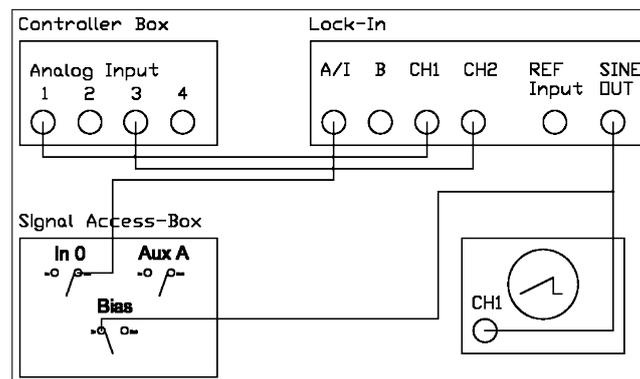


Abb. D.8.: Kabelverbindungen für PFM zwischen Signal Access-Box, LIV, Controller und Oszilloskop am D3000.

D3000

Das PFM-Modus ist im **D3000** nicht implementiert. Dennoch ist das Gerät unter Zuhilfenahme eines externen *Lock-In*-Verstärker für die Piezokraftmikroskopie geeignet. Im vorhandenen Aufbau wurde hierfür ein „STANFORD RESEARCH SR830 DSP“ verwendet. Die, hier aufgeführten, Hinweise sind für die Verwendung dieses LIV optimiert. Des Weiteren muss die vorhandene „Signal Access-Box“ zwischen Controller und Mikroskop geschaltet werden. Es wird empfohlen, die Spannung an die Probe zu legen und die Spitze zu erden. Liegt die Spannungen an der Spitze an, so werden stärkere zusätzliche Störsignale in den Bildern in Form von Wolken generiert.¹¹ Es können die Spitzenhalter „A“ und „B“ verwendet werden. Als Messspitzen werden für geringe Kraftwechselwirkungen entsprechend Anhang B.2 Cantilever vom Typ HQ:CSC17/Pt empfohlen.

- „Signal Access-Box“, LIV, Controller und Oszilloskop entsprechend Abb. D.8 verbinden. Der Schalter am „Bias“-Eingang der „Signal Access-Box“ ist auf **INPUT** zu stellen, da die für PFM verwendete Wechselspannung im LIV erzeugt wird.
ACHTUNG: Bei Anlegen einer Gleichspannung ist der Schalter auf **OUTPUT** zu stellen, da diese im Controller erzeugt wird.
- Für die Messung des vertikalen bzw. lateralen PFM-Signals muss der zweite Anschluss an der „Signal Access-Box“ umgesteckt werden – in „In 0“-**OUTPUT** für vertikales bzw. in „AuxA“-**OUTPUT** für laterales PFM.
- Im PC ist das Programm „Nanoscope V613r1“ und darin die *Workspace* „ROTH-PFM“ zu öffnen.
- Die empfohlenen PFM-Einstellungen sind im „Scan Parameter List“-Fenster Abb. D.9 gegeben.
- Es ist darauf zu achten, dass **Sample Bias Ctl** auf „Bias“ gestellt ist. Das Anlegen einer Gleichspannung kann über das Feld **Bias** vorgenommen werden, es können Werte von maximal ± 10 V eingegeben werden (der „Bias“-Eingang an der „Signal Access-Box“ muss auf **OUTPUT** stehen).

¹¹Diese Störsignale erscheinen z. T. auch bei Anlegen der Spannung an die Probe, diese sind jedoch erfahrungsgemäß deutlich kleiner.

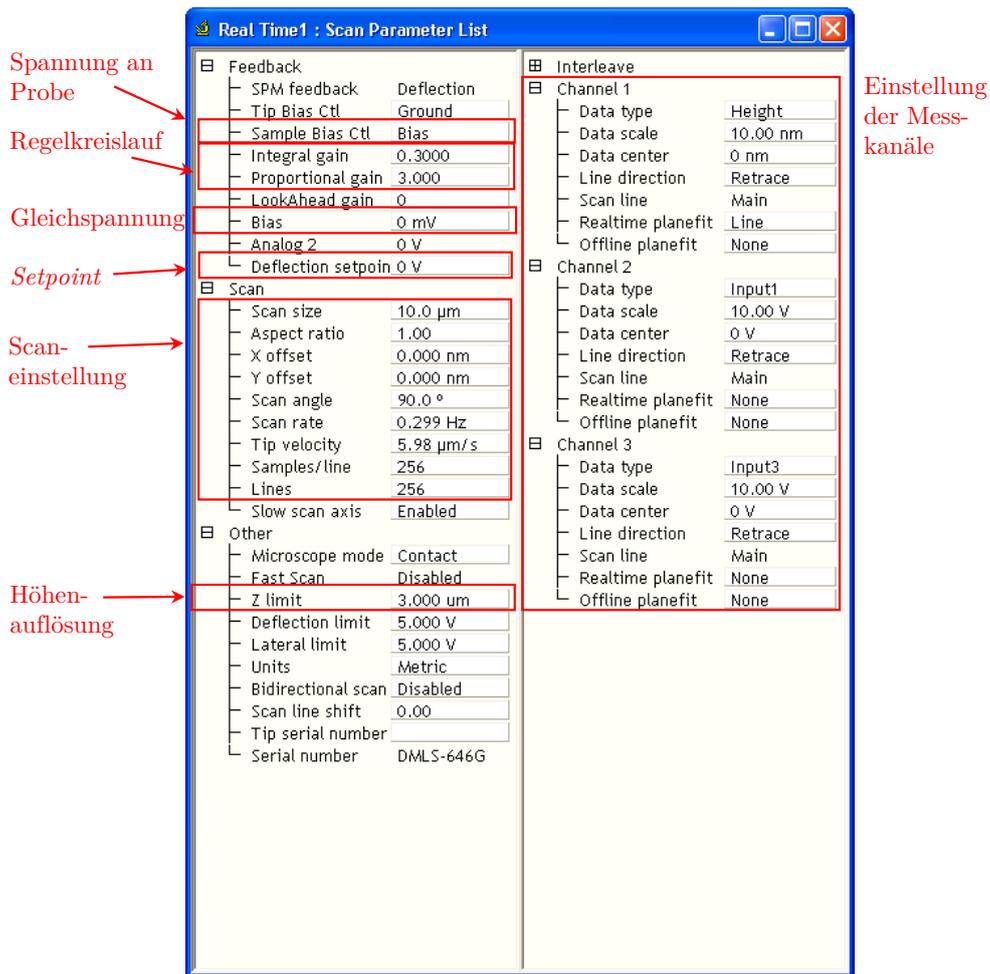


Abb. D.9.: Empfohlene Einstellungen für PFM am D3000 im Programm „Nanoscope“.

- Als **Deflection Setpoint** wird ein relativer Wert von 0,1 V – 0,2 V empfohlen. Der **Integral Gain** liegt optimal zwischen 0,3 und 0,5. Der **Proportional Gain** sollte das jeweils Zehnfache betragen.
- Bei einer Auflösung (**Samples/Line**) von 256 px wird eine **Scan-Rate** von etwa 0,3 Hz empfohlen (resultierende Messzeit von rund 4 – 5 ms/pt analog der nicht-resonanten Messung im **NTEGRA Aura**).
ACHTUNG: Da das **D3000** einen *Open-Loop*-Scanner besitzt, wird empfohlen, dass **X offset** und **Y offset** immer nahe bei „0“ sein sollten, um stärkere *Drift*-Effekte zu vermeiden.
- Der **Scan angle** sollte (zumindest für vertikales PFM) 90° bzw. 270° betragen, damit die *Fast-Scan*-Richtung senkrecht zur Cantileverorientierung ist.
- Für glatte Proben wird empfohlen, die Begrenzung des *z*-Scanners (**Z limit**) auf 2–3 µm herab zu setzen, um eine bessere Höhenauflösung zu erzielen. Nach Beendigung der Messung wird das Zurücksetzen des **Z limits** empfohlen. Hierzu ist z. B. der Wert „6“ einzugeben (die maximale *z*-Scanner-Auslenkung beträgt $\approx 5,192 \mu\text{m}$).

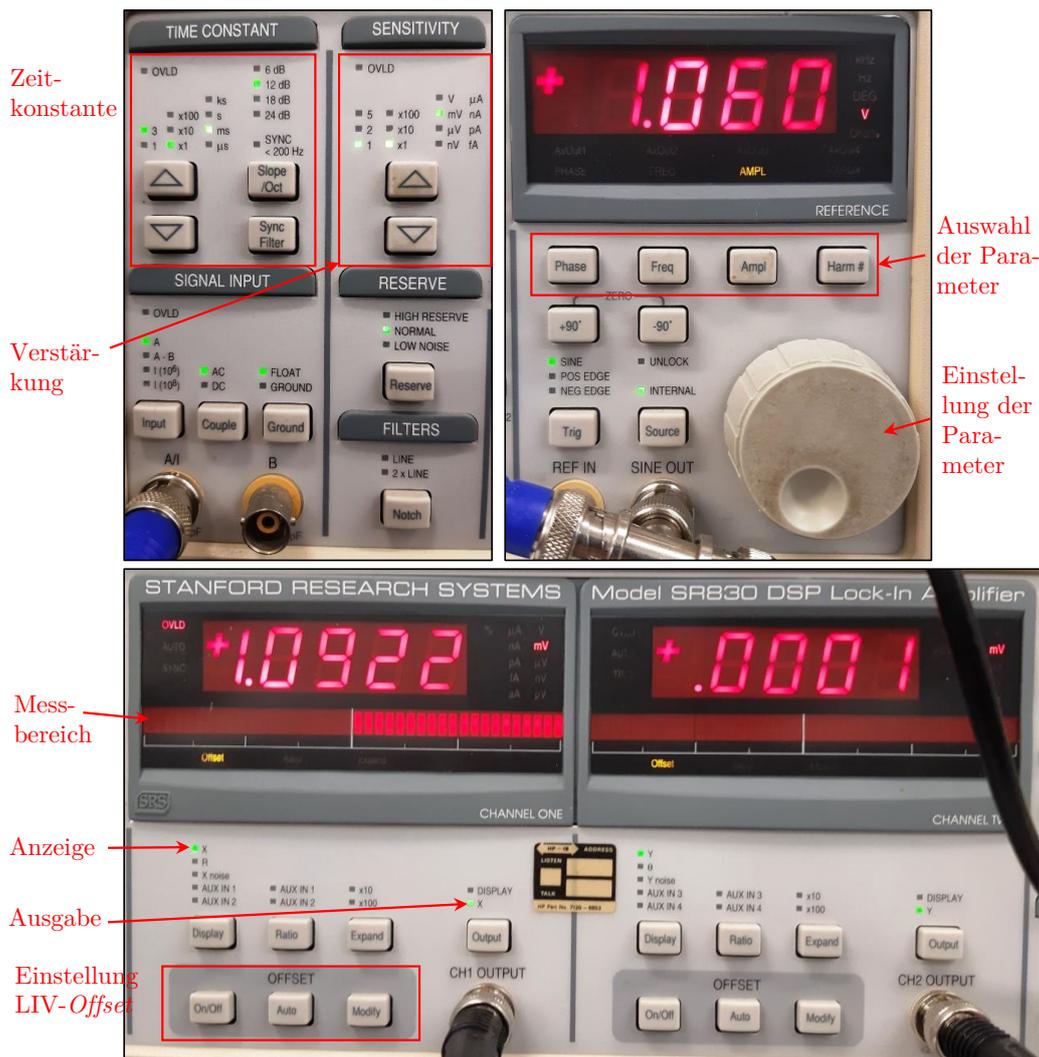


Abb. D.10.: Empfohlene Einstellungen für PFM am D3000 im „STANFORD RESEARCH SR830 DSP“ LIV.

- Entsprechend der, in Abb. D.9 getroffenen, Einstellungen werden das Höhenbild („Channel 1“), sowie der PFM-X- („Channel 2“) und Y-Kanal („Channel 3“) aufgezeichnet – üblicherweise in *Retrace*-Richtung.
ACHTUNG: Es ist darauf zu achten, dass alle Kanäle dieselbe Richtung (*Trace* oder *Retrace*) messen.
- Die, zu den bisherigen Erläuterungen empfohlenen, Einstellungen am LIV sind in Abb. D.10 gezeigt. Diese können auch als Startparameter angesehen werden. Zur Signalauswertung sind die Zeitkonstante (analog dem Filter im **NTEGRA Aura**) sowie die Sensitivität (Verstärkung) regelmäßig nachzustellen:
 - Die Zeitkonstante sollte immer etwas geringer als die Messzeit pro Punkt eingestellt sein. Für die Kombination 0,3 Hz und 256 px werden 3 ms empfohlen. Zu geringe Werte führen zu stärkerem Rauschen, zu große Werte zur Schlierenbildung bei der

Messung.

- Die Verstärkung sollte so eingestellt werden, dass das ausgewertete Signal (siehe „Messbereich“ in Abb. D.10 unten) immer bis maximal zu $\pm 2/3$ des Messbereiches ausschlägt. Leuchtet die Lampe **OVLD** (Overload) ist das Signal übersteuert und die Sensitivität muss zu größeren Werten verändert werden. Die für die quantitative Auswertung notwendige absolute Signalverstärkung wird wie folgt berechnet [131]:¹²

$$\text{Gain} = \frac{10 \text{ V}}{\text{Sensitivity}}$$

- Es wird empfohlen, den *LIV-Offset* bereits bei der Messung zu korrigieren, um eine Signalschwingung um $\pm 2/3$ des Messbereiches und somit eine größtmögliche Signalverstärkung zu gewährleisten. Dies kann mit Druck auf **Auto** oder manueller Einstellung mit dem Regel-Rad (rechts) nach Druck auf **Modify** erfolgen.

ACHTUNG: Leuchtet im Ausgabefenster ebenfalls **OVLD**, muss entweder der *Offset* korrigiert oder die Sensitivität erhöht werden.

- Im rechten Bereich (siehe Abb. D.10 rechts oben) können **Amplitude**, **Phasenverschiebung** und **Frequenz** der Anregungsschwingung verändert werden. Der LIV erzeugt und verarbeitet Frequenzen $\leq 100 \text{ kHz}$, eine Messfrequenz von $17,365 \text{ kHz}$ analog den Messparametern im **NTEGRA Aura** wird empfohlen. Die Phase sollte „0“ betragen und im Nachhinein korrigiert werden (siehe Erläuterungen beim **NTEGRA Aura** mit *Gwyddion*)

ACHTUNG: Als Amplitude wird immer der RMS-Wert ($U_{AC}/\sqrt{2}$) angezeigt. Um die Amplitude $U_{AC} = 1,5 \text{ V}$ zu erhalten, sind $1,061 \text{ V}$ einzustellen. Es wird daher empfohlen, das Ausgangssignal immer zusätzlich am Oszilloskop zu betrachten und auszuwerten.

Abschließend sei bemerkt, dass der PFM-Modus im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch am **Multimode** eingerichtet wurde. Auf eine Erläuterung wird in diesem Abschnitt jedoch verzichtet, da PFM am **Multimode** im Rahmen der Arbeit nicht verwendet wurde.

D.2. Elektrostatische Kraftmikroskopie

EFM wurde im Rahmen der Arbeit ausschließlich am **NTEGRA Aura** durchgeführt. Einige Messungen erfolgten auch am **MFP3D**. Nach anfänglichen Versuchen der Steuerung mittels externem *Lock-In*-Verstärker¹³ konnte eine rein interne Lösung zur EFM-Messung nach der Methode von F. Johann et al. [175] gefunden werden. Aus Zeitgründen konnte diese Lösung jedoch nicht mehr als Modus in das System implementiert werden. Ausgehend vom Modus „SemiContact Error“ der für die EFM-Messung bereits vorbereitet ist, sind folgende Vorbereitungen und Einstellungen zu treffen.

- Es wird empfohlen, die Messung mit festem Messkopf und dem **SKM**-Spitzenhalter durchzuführen, da die Spannung an die Spitze angelegt wird.

¹²Das Gerät gibt als Signal eine Spannung von $\pm 10 \text{ V}$ aus. Die Formel gilt für die in Abb. D.10 gezeigten Einstellungen.

¹³Der dafür verwendete LIV war der „STANFORD RESEARCH SR830 DSP“. Ein Schaltplan hierfür sowie Anwendungshinweise hängen im Labor E.38.0 der Fachgruppe *Funktionale Oxidische Grenzflächen* aus.

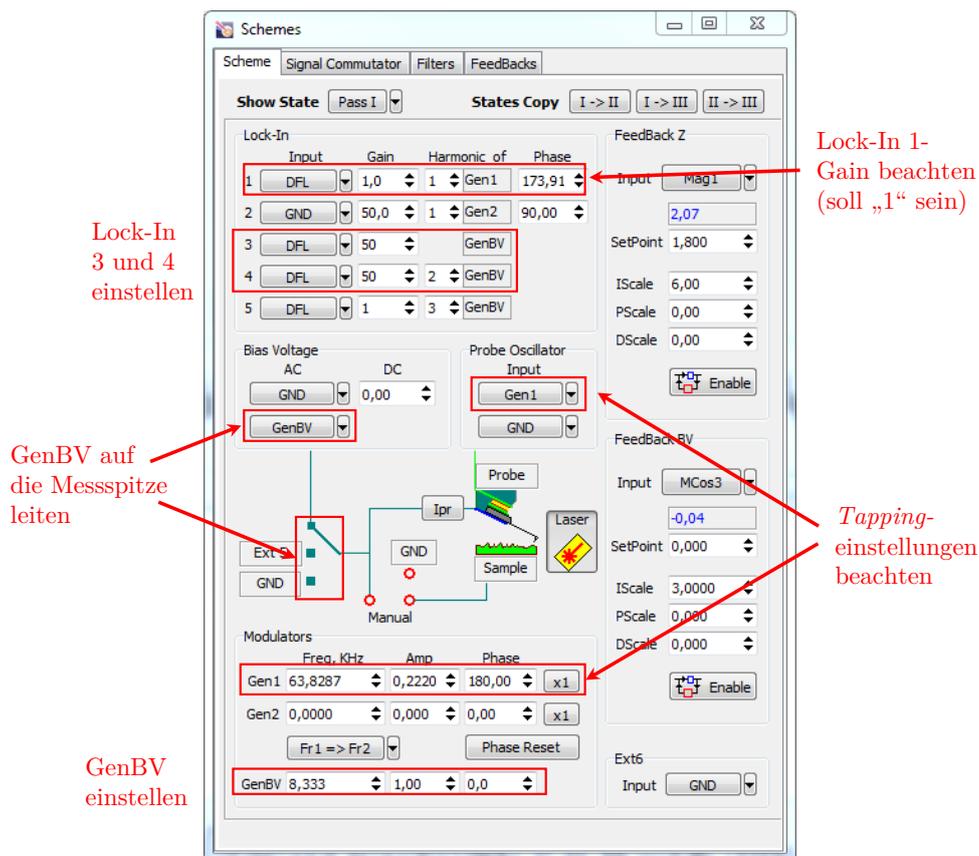


Abb. D.11.: Für EFM notwendige und zu verändernde Einstellungen im „Schemes“-Fenster.

- Als Messspitzen werden *Force-Modulation-Cantilever*, z. B. die HQ:NSC18/Pt von μ MASCH, empfohlen. Bei Resonanz sind eine freie Amplitude von 2 nA und ein *Setpoint* 1,6 nA bis 1,7 nA ($r_{SP} \approx 0,8$) einzustellen, um im Nichtkontaktmodus zu arbeiten.¹⁴
- Die Einstellungen im „Schemes“-Fenster sind entsprechend den Angaben in Abb. D.11 zu treffen. Die an der Spitze anliegende Wechselspannung wird durch **GenBV** erzeugt. Als Grundeinstellungen für **GenBV** wird eine Frequenz von 8,333 kHz empfohlen. Der Generator kann Wechselspannungen nur bis zu einer Frequenz von maximal 10 kHz erzeugen. Die Resonanzfrequenz der Spitze sollte kein ganzzahliges Vielfaches der eingestellten **GenBV**-Frequenz sein. Als Schwingungsamplitude **GenBV Amp** wird 1,0 V empfohlen. Die erste und zweite Harmonische des EFM-Signals werden von den LIV 3 und 4 ausgewertet. Um eine genügend hohe Signalstärke zu erhalten, wird ein **Lock-In Gain** von 50 empfohlen. Sehr geringe Signale werden von den eingebauten *Lock-In*-Verstärkern zumeist nicht ordentlich verarbeitet.
- Die zu messenden Kanäle sind im Fenster „Scan-Settings“ entsprechend der Abb. D.12 einzustellen.¹⁵ **MCos3** und **MSin3** geben dabei den LIV-X- und Y-Kanal der ersten Harmonischen (gebundene Ladungen) wieder. **MCos4** und **MSin4** zeigen die zweite Harmonische (bewegliche Ladungsträger).

¹⁴Der **Lock-In Gain** vom LIV 1 muss „1“ betragen, um die wahre Schwingung einzustellen!

¹⁵Im Modus „SemiContact Error“ bereits vorbereitet.

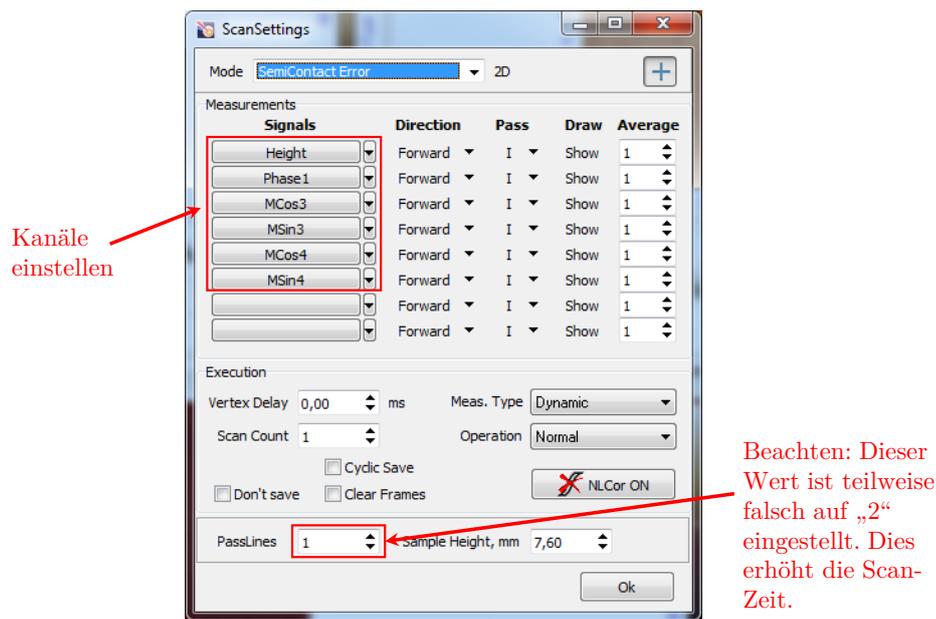


Abb. D.12.: Für EFM notwendige und zu verändernde Einstellungen im „ScanSettings“-Fenster.

- Für die Bildgröße wird empfohlen, einen größeren Bildbereich als bei, zuvor getätigten, PFM-Aufnahmen zu verwenden (z. B. $10\ \mu\text{m}$ bei einer PFM-Bildgröße von $5\ \mu\text{m}$). So kann auch die Aufladung der Oberfläche durch den PFM-Scan detektiert werden. Es wird empfohlen, die Auflösung nicht zu hoch zu wählen (z. B. 256 px), um die Bildaufnahmezeit zu reduzieren. Die Oberflächenladungsträger rekombinieren z. T. sehr schnell.
- Da die gemessenen Signale sehr klein sind und eine ausreichend hohe Integrationszeit erfordern, wird empfohlen, die **Scan-Rate** im Wert von 5 ms/pt nicht zu unterschreiten. Dementsprechend sind die Filter für die **Lock-In 3** und **4** im „Schemes“-Fenster auf 80 Hz zu stellen.
- **WICHTIG:** Die Ausgangssignale von **Lock-In 3** und **4** sind immer von einer Störschwingung überlagert. Mithilfe einer eindimensionalen FFT-Filterung (z. B. in *Gwyddion*) kann die Störschwingung eliminiert werden.

D.3. Leitfähige Kraftmikroskopie

Die Leitfähige Kraftmikroskopie wurde im Rahmen der Arbeit nur am **D3000** durchgeführt, da dieses AFM die beste Strom-Auflösung besitzt. Einzelne Messungen wurden auch am **NTEGRA Aura**, sowohl mit **SMENA**-Kopf als auch mit festem Messkopf und **SSRM**-Spitzenhalter, vollführt. Das, für Leitfähigkeitsmessungen am **D3000** erforderliche, Zusatzmodul wurde im Rahmen der Dissertation in Betrieb genommen und optimiert. Alle Voreinstellungen sind in der zu ladenden *Workspace* „ROTH TUNA.wks“ getroffen.

- Das **Extended TUNA**-Modul ist an den Messkopf anzubauen und mit dem, am AFM befestigten, Verlängerungskabel mit dem „Nanoscope IV“-Controller zu verbinden. Als

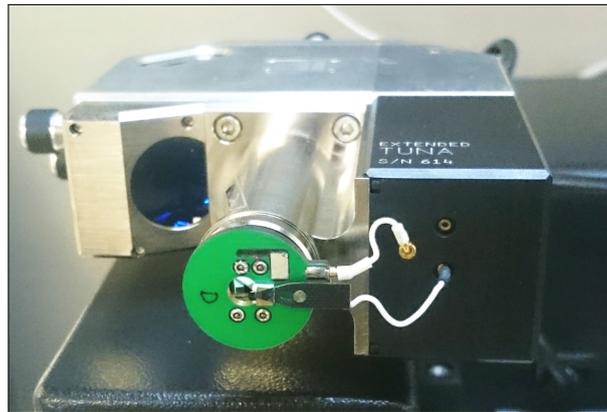


Abb. D.13.: *Extended TUNA-Modul am D3000-Kopf und Kabelverbindungen. Das TUNA-Modul muss mittels Kabel extra angeschlossen werden. Das Verbindungskabel hierfür ist am Gerät befestigt.*

Spitzenhalter dient Halter **D**. Für P[VDF-TrFE]-Oberflächen werden HQ:CSC17/Pt-Cantilever empfohlen. Bei harten Proben bieten sich zur Verbesserung des mechanischen Kontaktes härtere Messspitzen, z. B. HQ:NSC18/Pt oder DDESP-FM-10 an. Der Spitzenhalter ist entsprechend Abb. D.13 mit Messkopf und Zusatzmodul zu verbinden.

- Im PC ist das Programm „Nanooscope V613r1“ und darin die *Workspace* „ROTH-TUNA“ zu öffnen. Die wichtigsten Einstellungen zeigt Abb. D.14.
- Aufgrund geringer Oberflächenrauigkeiten wird empfohlen, das **Z-Limit** des Scanners auf $2\ \mu\text{m}$ oder $3\ \mu\text{m}$ zur Verbesserung der Höhenauflösung herunterzusetzen.

Section	Parameter	Value	Label
Scan	Scan size	8.00 μm	Scan-einstellung
	Aspect ratio	1.00	
	X offset	2.969 μm	
	Y offset	3.203 μm	
	Scan angle	0.00 $^\circ$	
	Scan rate	0.299 Hz	
	Tip velocity	4.78 $\mu\text{m}/\text{s}$	
	Samples/line	512	
	Lines	512	
	Slow scan axis	Enabled	
Other	Microscope mode	TUNA	Höhenauflösung
	Fast Scan	Disabled	
	Z limit	3.000 μm	
	Deflection limit	20.00 V	
Feedback	Integral gain	2.000	Regelkreislauf
	Proportional gain	3.000	
	LookAhead gain	0	
	Deflection setpoint	0.05000 V	Setpoint
	Current offset	0 V	
	Current limit	10.00 V	
Sensor	Feedback mode	Open	Auflösung
	Hardware	Extended	
	Current sens	1 pA/V	
	Feedback gain	0	
	DC sample bias	3.000 V	
Interleave	DC test bias	0 mV	Spannung an Probe
	SPM feedback	Deflection	
Interleave	Integral gain	1.000	
	Proportional gain	0	
	LookAhead gain	0	
	Deflection setpoint	1.000 V	
	Current offset	0 V	
Current limit	20.00 V		

Abb. D.14.: *Parameter für die C-AFM-Messung im TUNA-Modus am D3000.*

- Als Strom-Messbereich **Current sens** bietet sich bei P[VDF-TrFE] zumeist der feinste Messbereich 1 pA/V an. Die, zum Messen notwendige, Spannung **DC sample bias** wird an die Probe angelegt. Der Betrag der Spannung $|U_{DC}|$ sollte nicht höher als 3 V sein, um die Polarisation bei der Messung nicht zu schalten. Die Spitze ist geerdet und der Stromfluss durch die Messspitze wird mittels Zusatzmodul direkt hinter der Spitze gemessen.¹⁶
- Als **Setpoint** wird für einen guten mechanischen Kontakt ein Wert von 0,2 V empfohlen, was bei den verwendeten HQ:CSC17/Pt-Spitzen einer angelegten Kraft von etwa 15 nN (Tab. B.6, Seite 153) entspricht.
ACHTUNG: Höhere Kräfte sollten nicht angelegt werden, da dies zu P[VDF-TrFE]-Probenschädigungen und zur Verschmutzung der Messspitze führen kann. Verschmutzte Messspitzen verfälschen die Strommessung stark.
- Als Start-Parameter wird eine **Scan rate** von 0,3 Hz vorgeschlagen. Die Aufnahmezeit liegt dann bei rund 3,3 ms/pt für eine Auflösung von 512 px/Zeile, um eine genügend hohe Messzeit pro Messpunkt zu ermöglichen.
- Da das **D3000** einen *Open-Loop*-Scanner besitzt, wird empfohlen, dass **X offset** und **Y offset** immer nahe bei „0“ sein sollten, um stärkere *Drift*-Effekte zu vermeiden.
- Aufgrund einer Störschwingung im *TUNA current*-Kanal müssen die Bilder nach der Aufnahme noch mittels eindimensionaler FFT-Analyse (z. B. in *Gwyddion*) nachkorrigiert werden. Das **Extended TUNA**-Modul bietet die Möglichkeit einer aktiven Schwingungs-Korrektur ebenfalls, aufgrund größerer Nachschwingungen an Stromspitzen bei der Messung wird hiervon jedoch abgeraten. Es ist empfehlenswert, die Rohdaten zu speichern und im Nachhinein zu korrigieren.

D.4. Bildlisten

Im Rahmen der Arbeit wurden alle aufgenommenen Bilder in einer Bildliste, zusammen mit den wichtigsten Messparametern, notiert. Für weitere Arbeiten wird immer empfohlen, Bildlisten zu führen, um die späteren Auswertungen zu erleichtern und Mess-Parameter im Nachhinein einfach einsehen zu können.

¹⁶Dies verringert die Gefahr von Rausch- und Störungseffekten bei sehr geringen Strömen und erhöht die Sensitivität.

E. Untersuchte Proben

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene P[VDF-TrFE]-Proben untersucht, die in Tab. E.1 aufgelistet sind. Alle Proben wurden von M. Koch hergestellt.

Probe	Jahr der Herstellung	Konzentration der Lösung	Drehzahl <i>Spin Coater</i>	Bemerkungen
MK130*	2015	2 wt%	750 rpm	Einzelne Versuche zum Mechanischen Polen, Untersuchungen zur Schichtdickenabhängigkeit (Abb. F.1b)
MK133*	2015	2 wt%	3000 rpm	Hauptuntersuchungen (bis 08.2017, (Abb. F.1a))
MK311a*	2016	1,5 wt%	2000 rpm	PFM-, REM- und FIB-Untersuchungen
MK311c	2016	1,5 wt%	2000 rpm	Versuche im Rahmen des Zürich-Besuchs 2016
MK311d*	2016	1,5 wt%	2000 rpm	Einzelne Versuche zum Mechanischen Polen, Untersuchungen zur Schichtdickenabhängigkeit
MK313a*	2017	2 wt%	2500 rpm	Versuche unter Vakuum-Bedingungen
MK313b*	2017	2 wt%	2500 rpm	EFM- und PFM-Untersuchungen sowie Versuche für und im Rahmen des IDS-Workshops in Wiesbaden
MK313c*	2017	2 wt%	2500 rpm	Hauptuntersuchungen (ab 08.2017, Abb. 3.2)
MK314a	2019	2 wt%	2000 rpm	Probe mit dicken, langen Lamellen für Zusatzversuche

Tab. E.1.: Untersuchte P[VDF-TrFE]-Proben und deren Verwendungszweck. Angegeben sind Herstellungsjahr, Polymergewichtskonzentration der Lösung und Drehzahl des Rotationsbeschichters. Bei den mit * markierten Proben konnte Mechanisches Polen erfolgreich durchgeführt bzw. nachgewiesen werden.

F. Zusatzmaterial zu den Kapiteln 3 bis 7

In Anhang F sind zusätzliche Abbildungen als ergänzende Informationen zu den Kapiteln 3, 4, 5, 6 und 7 dargestellt. Die Kurzbeschreibung und Einordnung jeder Abbildung ist mit Verweis in den jeweiligen Kapiteln sowie in der Bildunterschrift gegeben.

F.1. Zusatzmaterial zu Kapitel 3

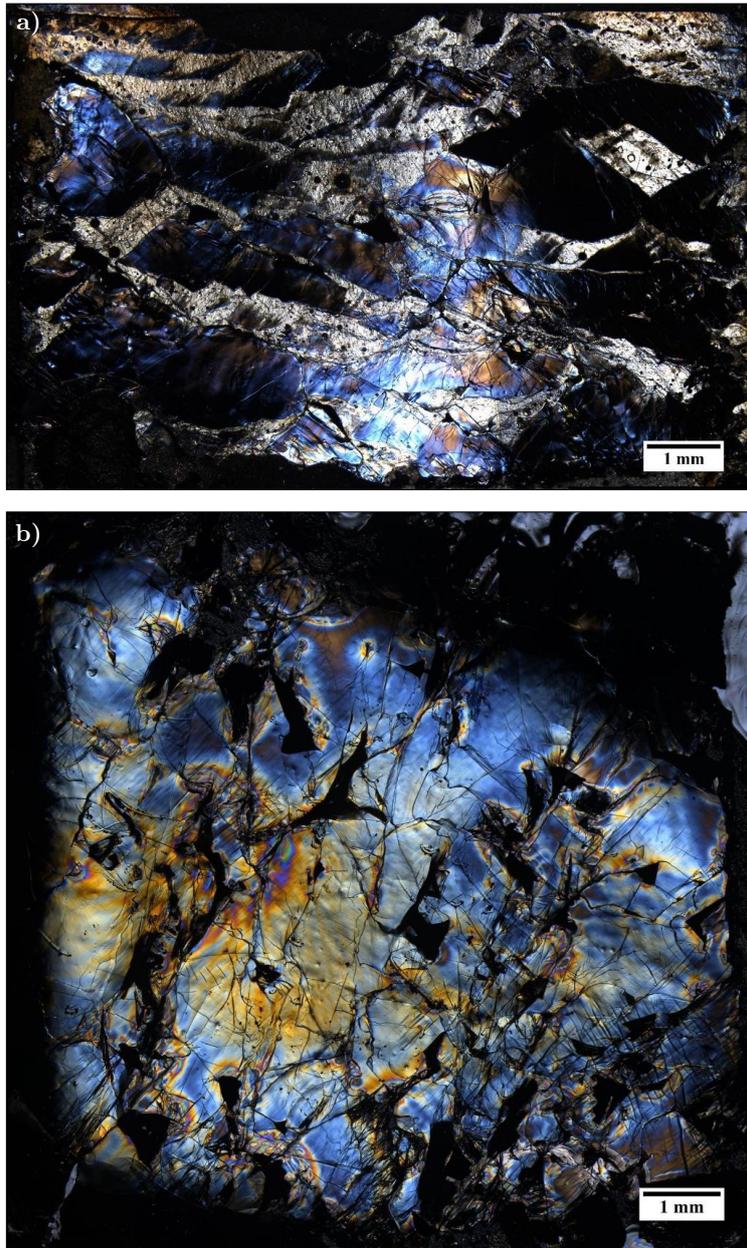


Abb. F.1.: Lichtmikroskop-Übersichtsbilder der Proben a) MK133 und b) MK130.

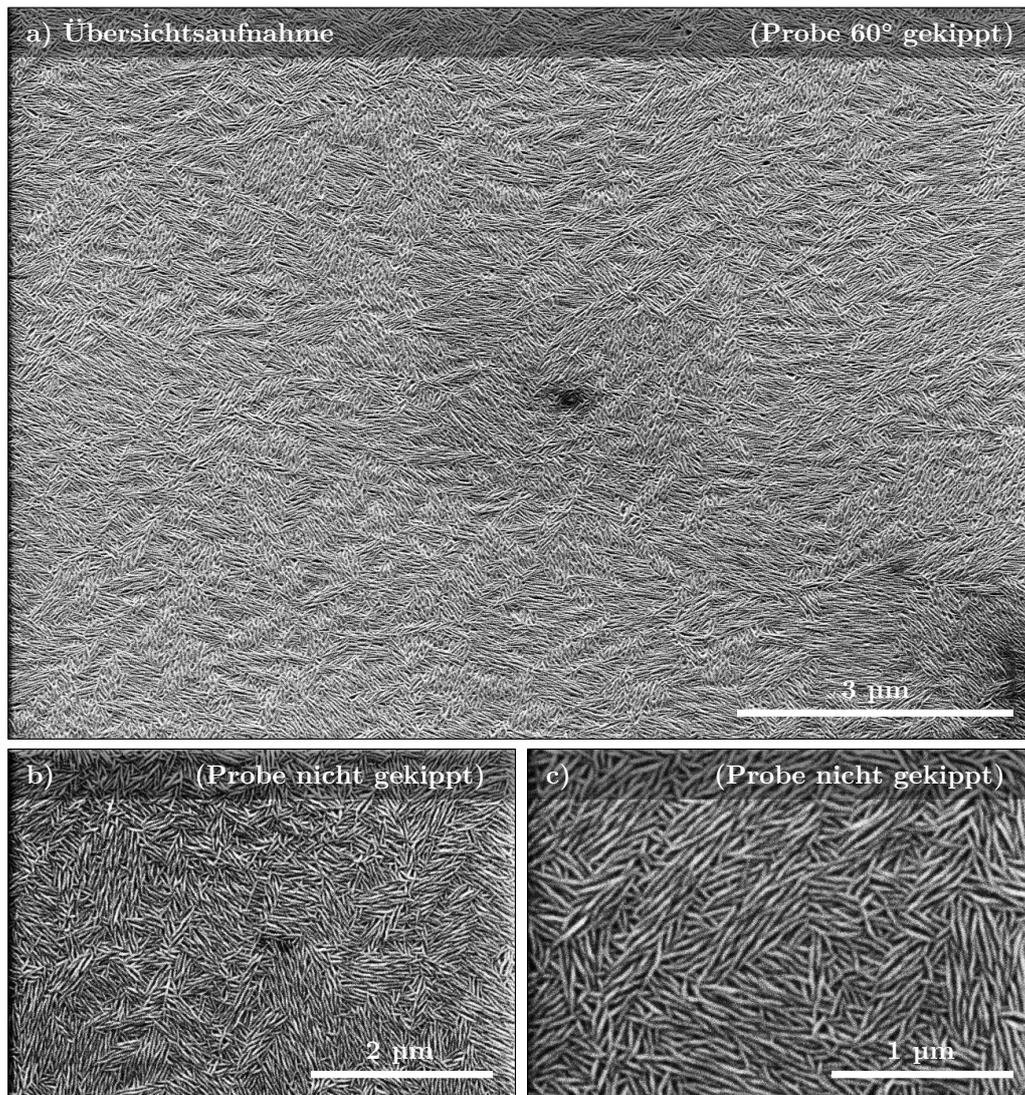


Abb. F.2.: REM-Aufnahmen eines Probenbereiches in verschiedenen Vergrößerungen (a-c), aufgenommen von F. Syrowatka.

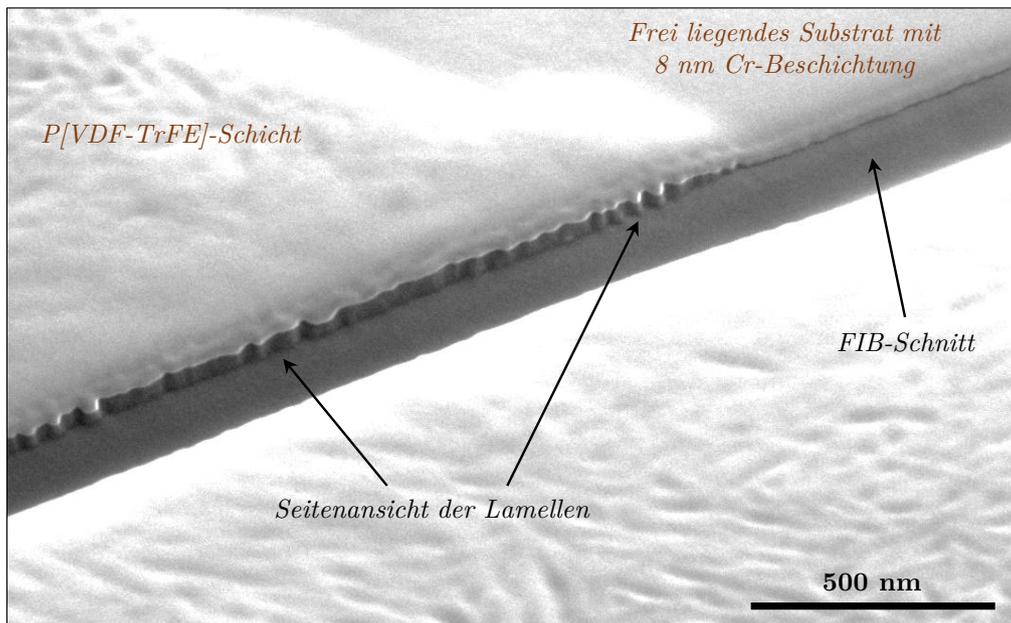


Abb. F.3.: REM-Aufnahme eines FIB-Querschnitts einer um 52° gekippten Probe, der Schnitt wurde mit einem Eisen-Ionenstrahl durchgeführt, aufgrund des Ionenstrahls wird die kristalline Struktur von P[VDF-TrFE] stark gestört, weshalb die Oberfläche verschwommen wirkt. Durch den Ionenstrahl wird amorphes Material stärker als kristallines Material abgetragen, daher sind Querschnitte von Lamellen an der Schnittkante sichtbar, aufgenommen von F. Syrowatka.

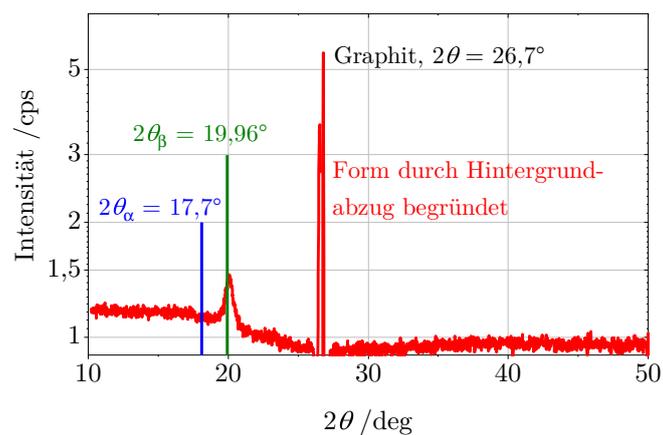


Abb. F.4.: $\omega - 2\theta$ - Röntgen-Scan der Probe MK311d, das Hintergrundsignal wurde abgezogen.

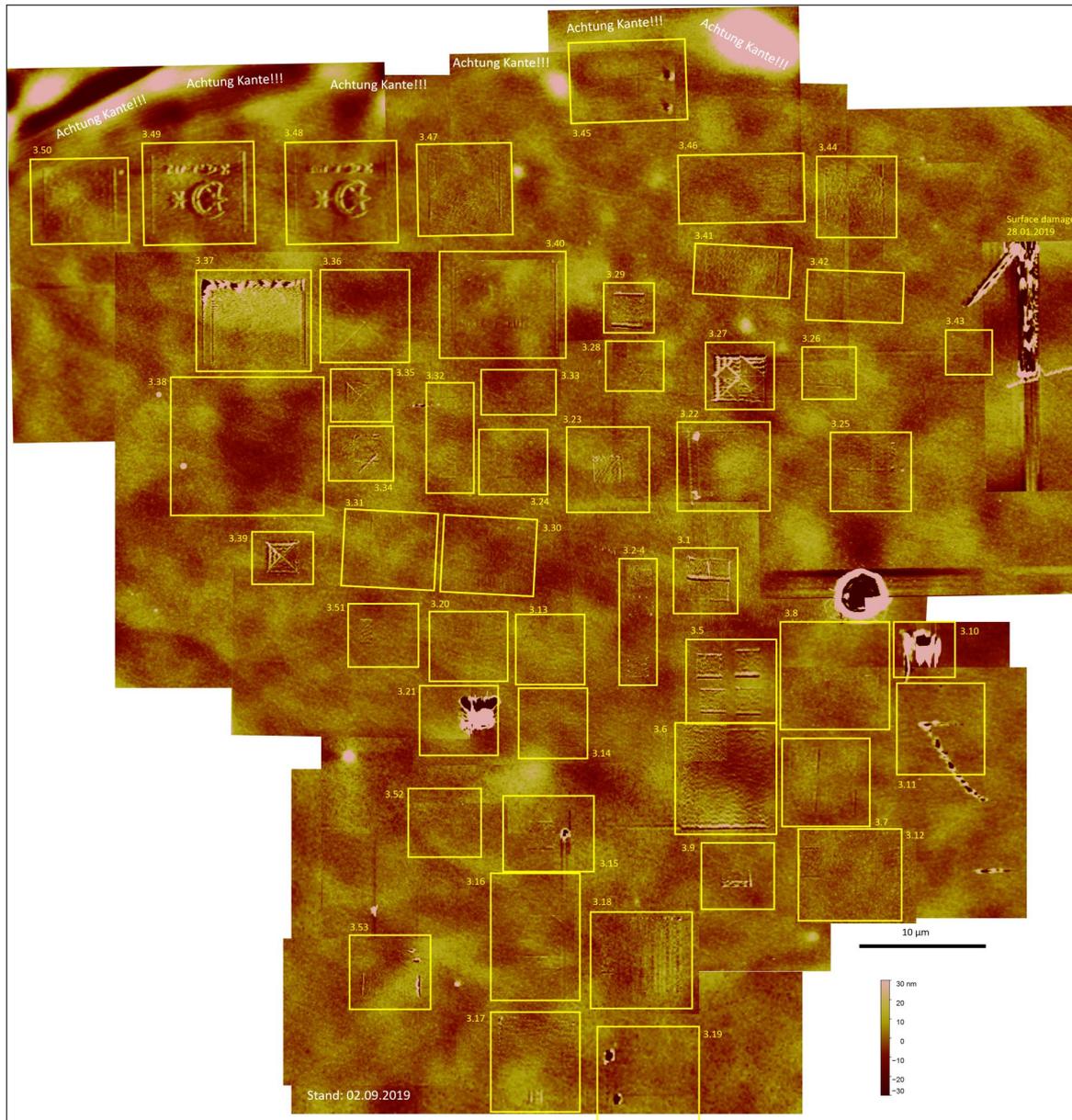


Abb. F.5.: Zusammengesetztes AFM-Höhenbild untersuchter Probenbereiche an Position 3 der Probe MK313c.

F.2. Zusatzmaterial zu Kapitel 4

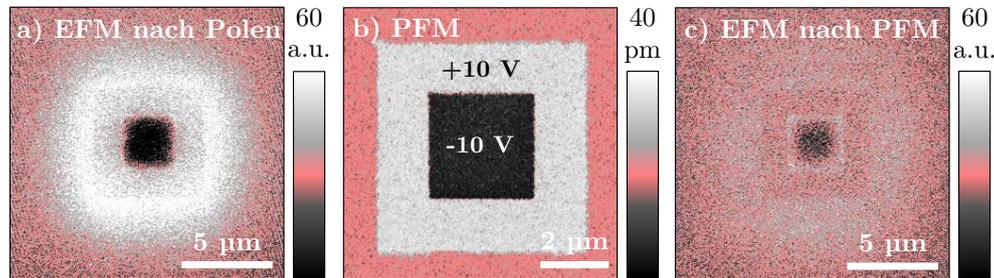


Abb. F.6.: Abnahme des Ladungskontrastes durch einmaliges Scannen mit der Piezokraftmikroskopie, a) EFM-Bild nach dem Polen, b) PFM-Aufnahme im Anschluss (off-resonant), c) EFM-Bild unmittelbar nach der PFM-Aufnahme (jeweils LIV-X-Kanal), durch den PFM-Scan wurden viele Ladungen von der Oberfläche entfernt.

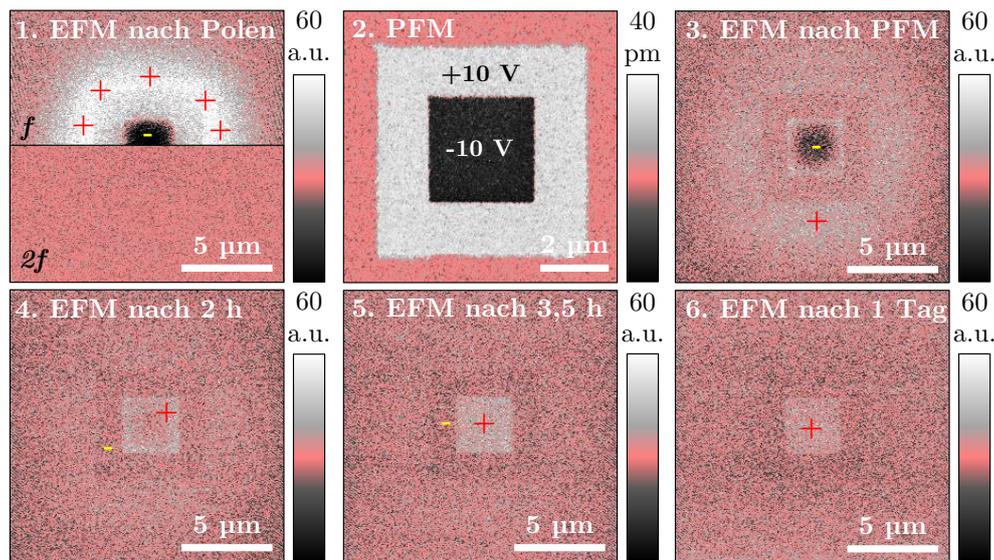


Abb. F.7.: Oberflächenladungen durch das Polen. Das erste EFM-Bild (jeweils 1. Harmonische, LIV-X-Kanal) wurde unmittelbar nach dem elektrischen Polen aufgenommen. Die starken Kontraste kommen von den induzierten Ladungen. Anschließend wurde ein nicht-resonantes PFM-Bild (2) gescannt und anschließend derselbe Bereich mit EFM gescannt (3). Die Bilder 4 bis 6 zeigen verschiedene Zeitabstände nach dem Polen. Die immer schwächer werdenden Signale zeigen die Rekombination der induzierten Ladungen, bis schlussendlich nur noch Ladungen, die von der Polarisation kommen und nicht komplett abgeschirmt sind, einen Kontrast erzeugen. Bild 1 ist zur Hälfte von der zweiten Harmonischen ($2f$) überlagert, aus der hervorgeht, dass sowohl im gepolten als auch ungepolten Bereich wenige bis keine freien Ladungsträger vorhanden sind.

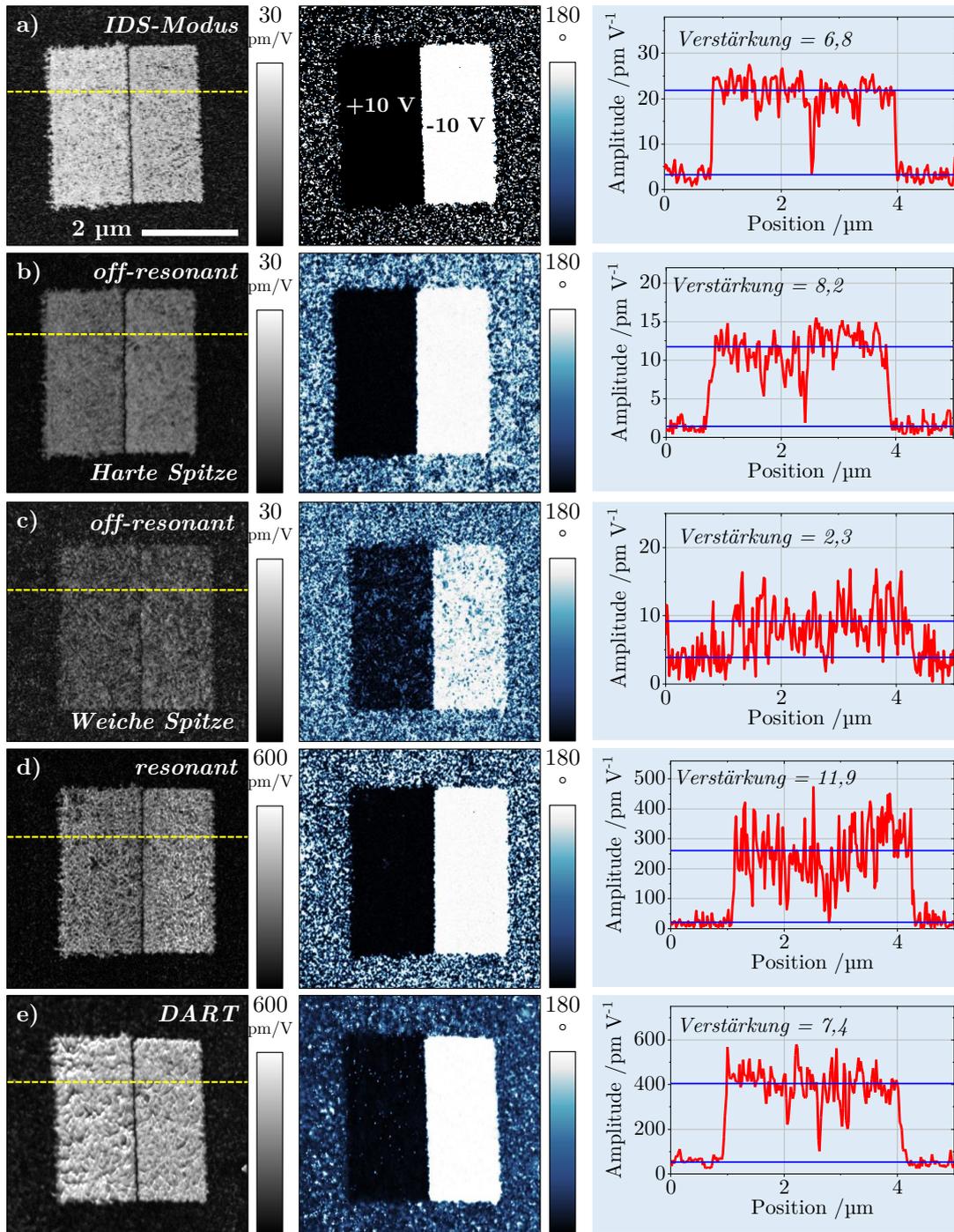


Abb. F.8.: Vergleich einer vertikalen ferroelektrischen Domänenstruktur, gemessen mit mehreren PFM-Abbildungsmodi und Messspitzen (normalisierte Amplitude, Phasenbild, Amplituden-Linienprofil etwa derselben Scan-Linie): a) IDS-Modus (HQ:CSC17/Pt), b) off-resonant (HQ:NSC18/Pt), c) off-resonant (HQ:CSC17/Pt), d) resonant (HQ:CSC17/Pt), e) DART (HQ:CSC17/Pt).

F.3. Zusatzmaterial zu Kapitel 5

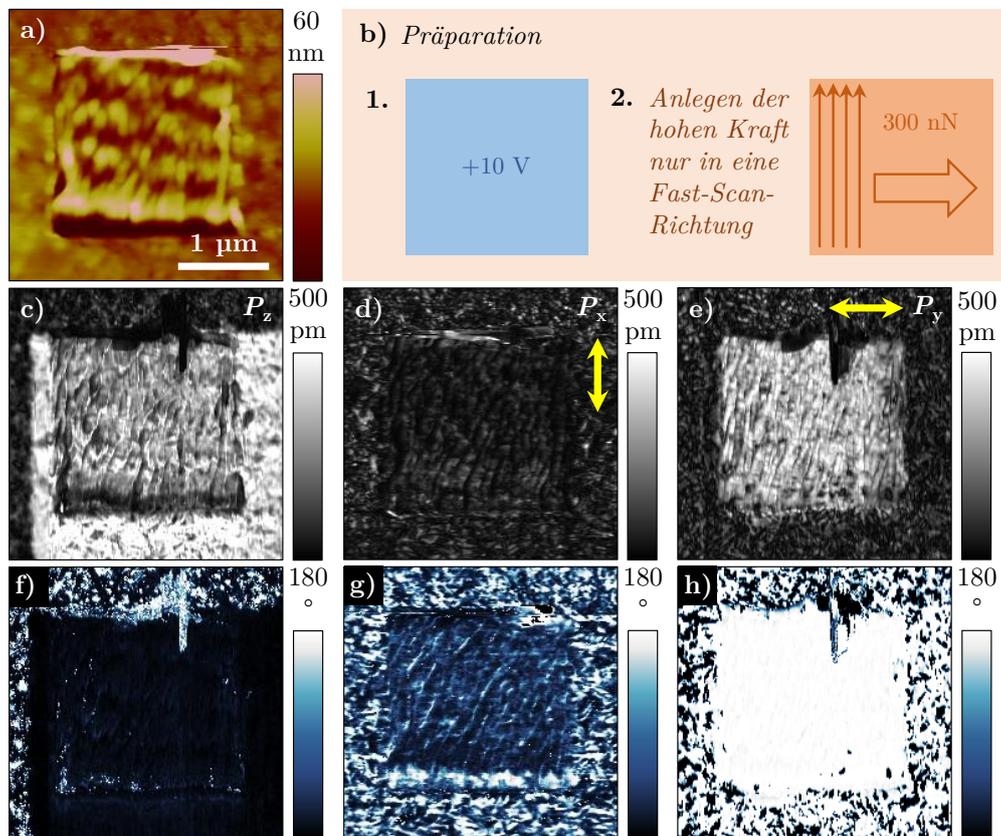


Abb. F.9.: Mechanisches Polieren mit Anlegen der Kraft in nur eine Fast-Scan-Richtung: a) AFM-Höhenbild, b) Prinzipskizze, c) und f) vertikales Amplituden- und Phasenbild, d) und g) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild in P_x -Richtung (gelber Pfeil), e) und h) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild in P_y -Richtung (gelber Pfeil), alle PFM-Aufnahmen sind im DART-Modus gemessen.

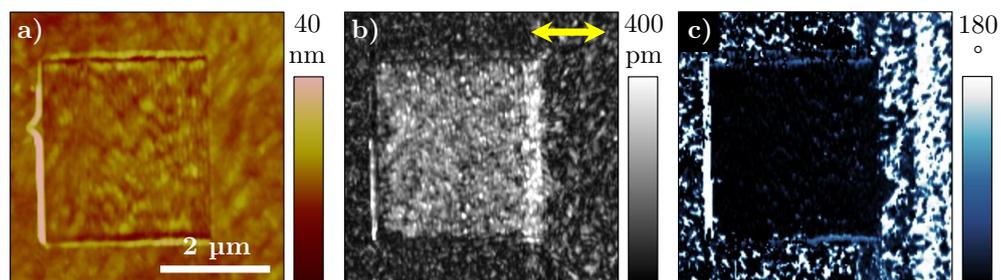


Abb. F.10.: Laterale PFM-Bilder (DART) des in Abb. 5.1 vorgestellten Probenbereiches: a) AFM-Höhenbild, b) laterales PFM-Amplitudenbild, c) laterales PFM-Phasenbild. Durch den mechanischen Polungsscan wurde die Polarisation lateral ausgerichtet. Messdaten aus [25].

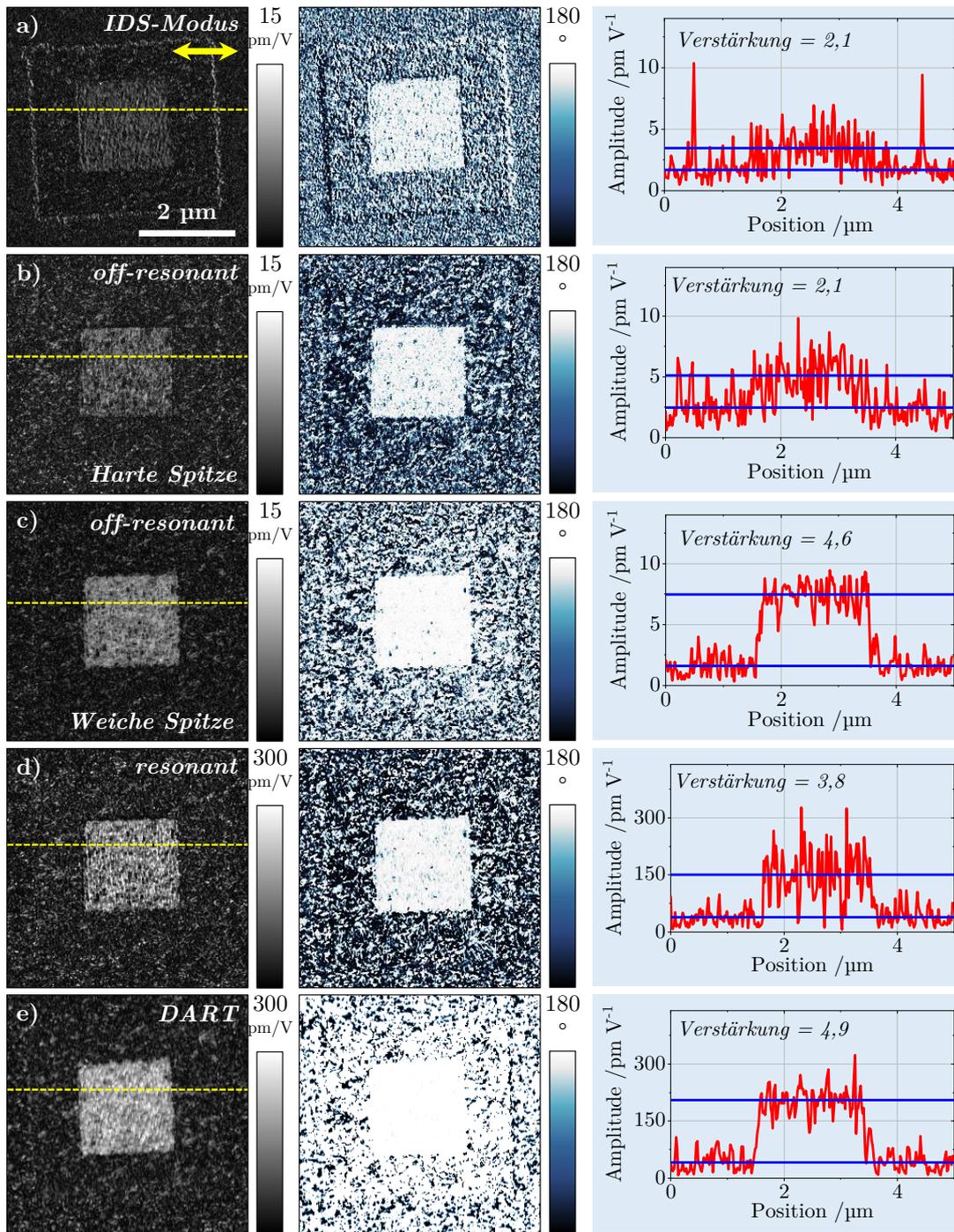


Abb. F.11.: Vergleich der in Abb. 5.2 gezeigten Domänenstruktur, gemessen mit verschiedenen PFM-Abbildungsmodi und Messspitzen (normalisierte Amplitude, Phasenbild, Linienprofil): a) IDS-Modus (HQ:CSC17/Pt), b) off-resonant (HQ:NSC18/Pt), c) off-resonant (HQ:CSC17/Pt), d) resonant (HQ:CSC17/Pt), e) DART (HQ:CSC17/Pt).

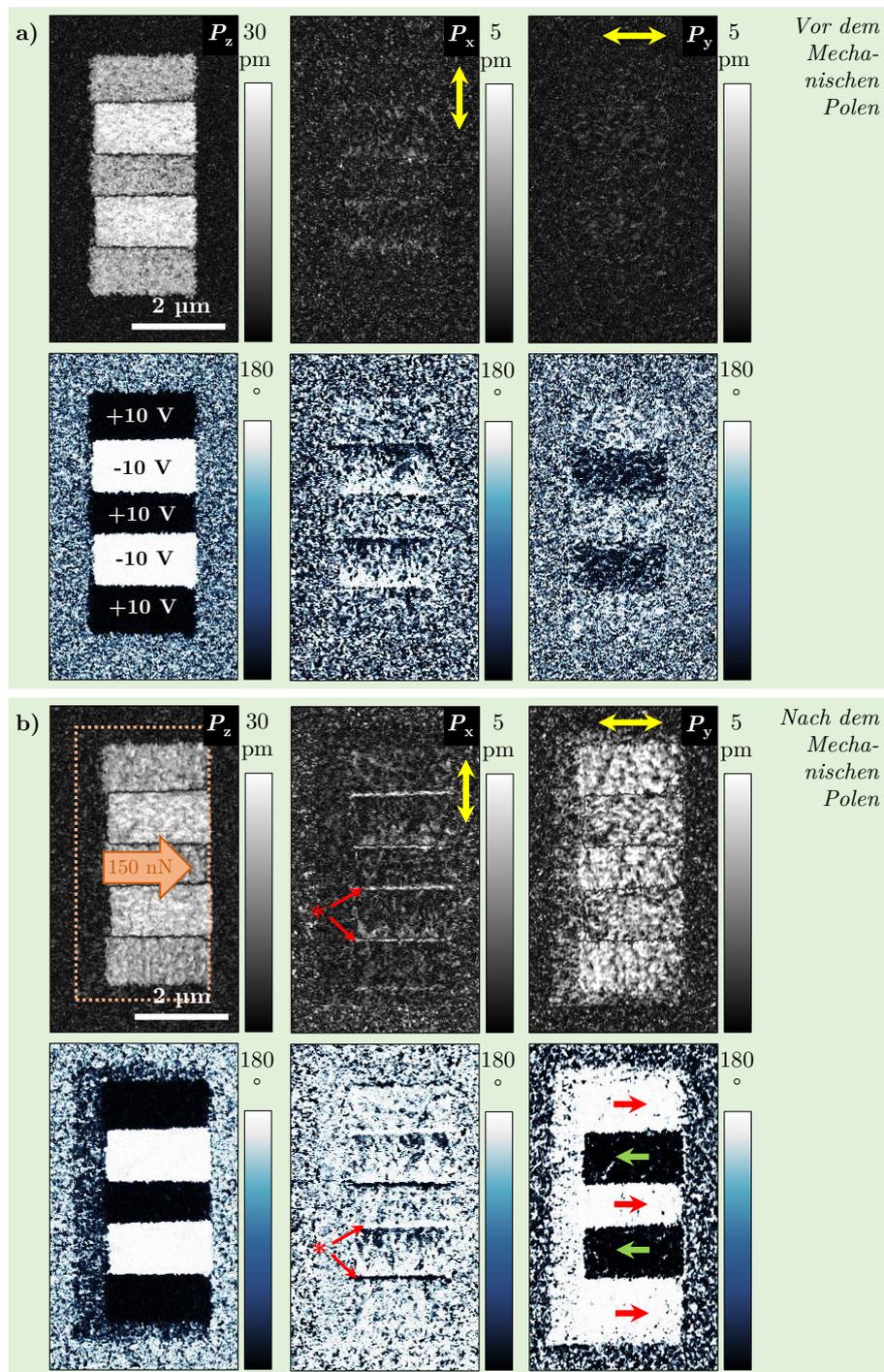


Abb. F.12.: Vektor-PFM-Aufnahmen zu Abb. 5.11: vertikale und laterale PFM-Amplituden- und Phasenbilder (off-resonant) a) nach dem elektrischen und b) nach dem Mechanischen Polen. Die Amplitude der P_x -Komponente ist im Mittel, wie in den bisherigen Beobachtungen beschrieben, im Vergleich zum mechanisch nicht beanspruchten Bereich leicht gesenkt. Lediglich die 180° -Domänenwände (rote Sterne) zeigen nach dem Mechanischen Polen ein verstärktes PFM-Signal und einen von der Spannungsumkehrrichtung abhängigen hellen oder dunklen Phasenkontrast. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die Rotation des Polarisationsvektors bzw. den Beitrag weiterer piezoelektrischer Koeffizienten in der Domänenwand zurückzuführen, wie es auch für andere Stoffsysteme (z. B. vertikale 180° -Domänenwände in Lithiumniobat) bekannt ist [141].

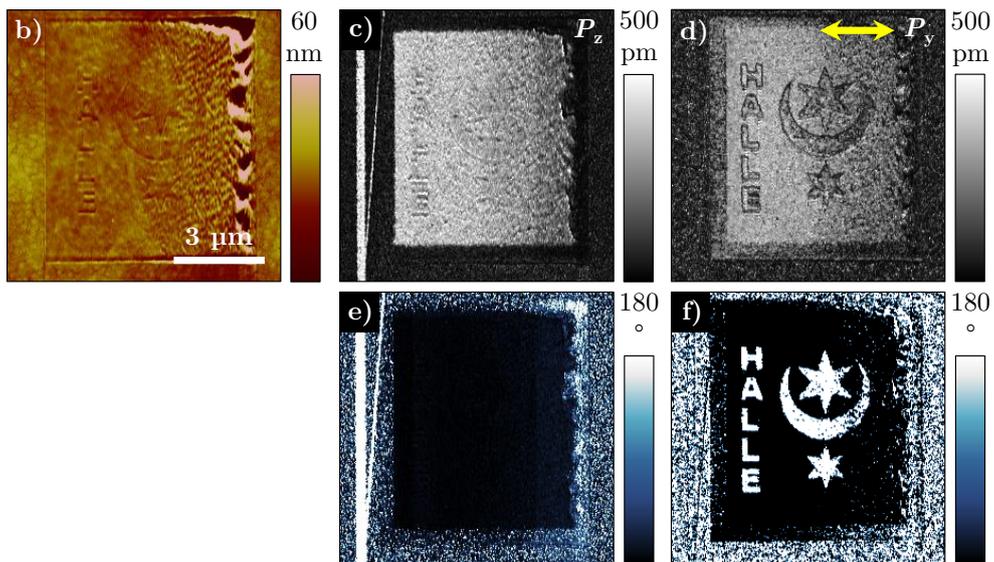


Abb. F.13.: a) *Prinzip des partiellen Mechanischen Schreibens* anhand des Beispiels in Abb. 5.14, b) Höhenbild, c) und e) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, d) und f) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (alle DART).

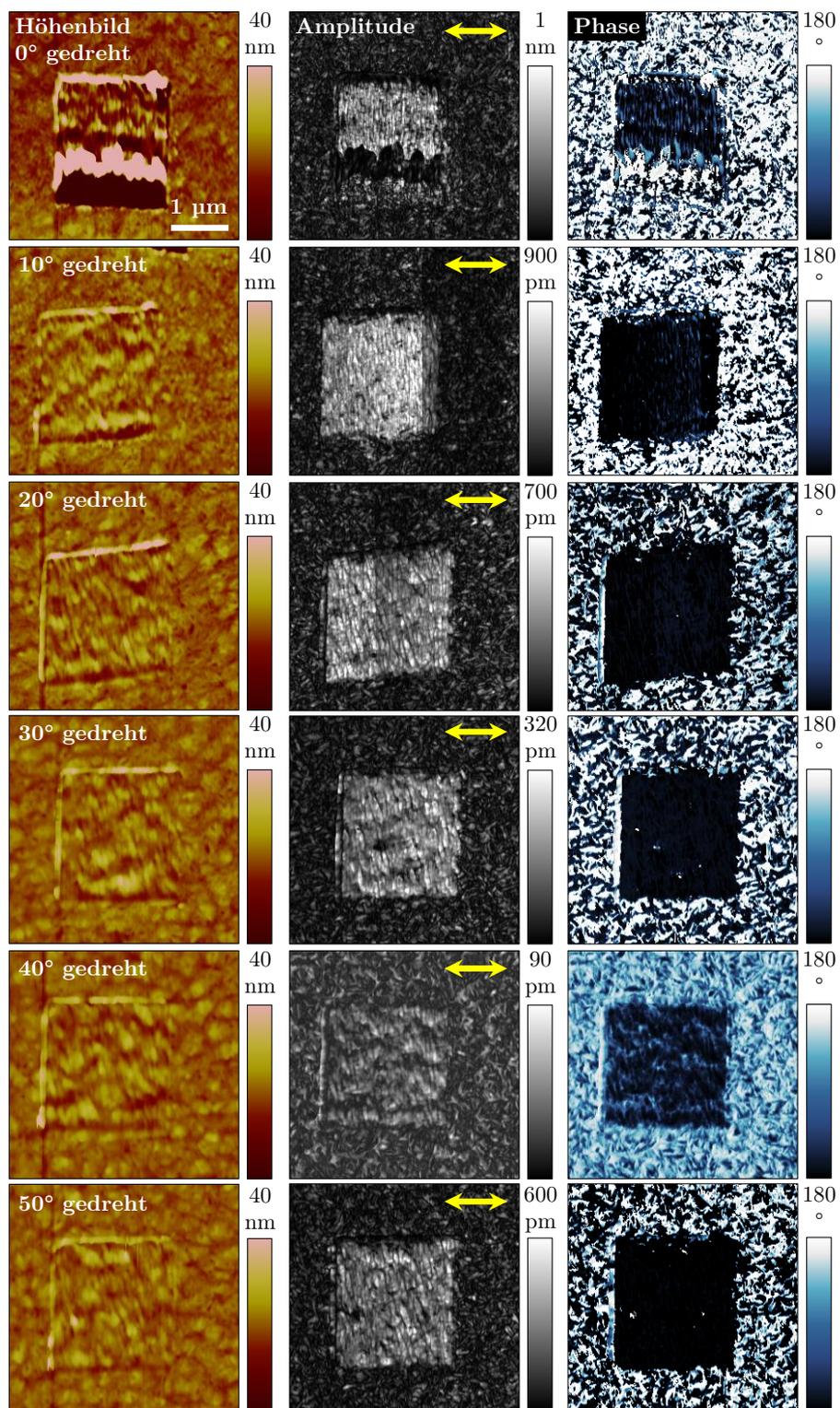


Abb. F.14.: Vollständige Bilderreihe zu Abb. 5.15, bestehend aus Höhenbild sowie lateralem PFM-Amplituden- und Phasenbild (resonant), die Winkel der gedrehten Slow-Scan-Richtung jedes Bereiches im Vergleich zum ersten Bild sind jeweils angemerkt. Die unterschiedlichen Farbskalen der Amplitudenbilder sind auf die sich veränderte Messspitzenqualität sowie einen Spitzenwechsel zurückzuführen, die gemessene Polarisationsrichtung zeigt jeweils in Richtung der Slow-Scan-Richtung beim Mechanischen Polen.

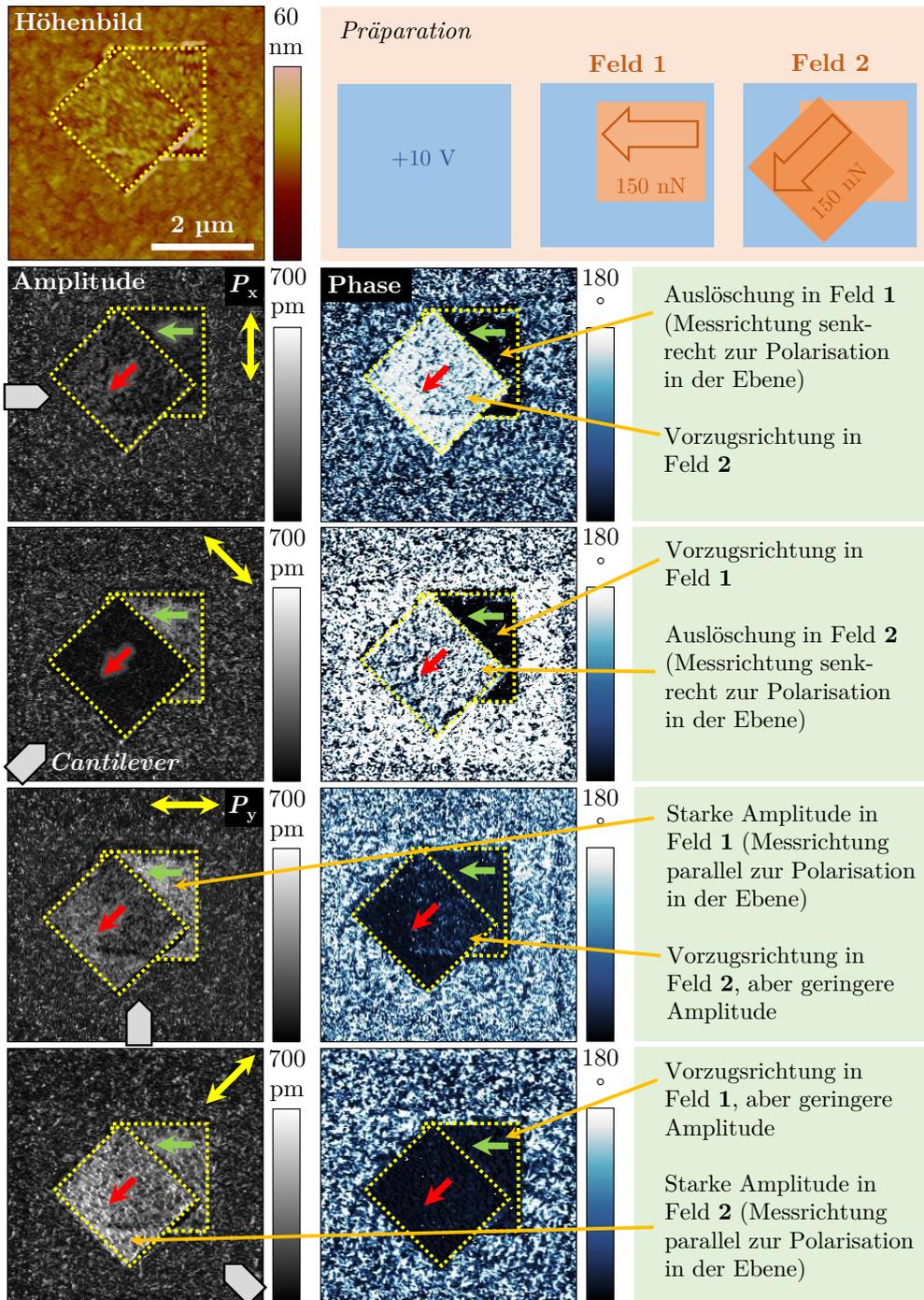


Abb. F.15.: Ergänzungen zum Mechanisches Polen zweier Bereiche im 45°-Winkel nach Abb. 5.16: Höhenbild, Prinzipskizze der Herstellung sowie die lateralen PFM-Amplituden- und Phasenbilder entlang verschiedener Polarisationsrichtungen mit Erklärungen der Kontrastentstehung (alle DART); Felder, gemessene Polarisationsrichtungen (gelbe Pfeile) und Cantileverorientierungen (grau) sind in allen Bildern eingezeichnet.

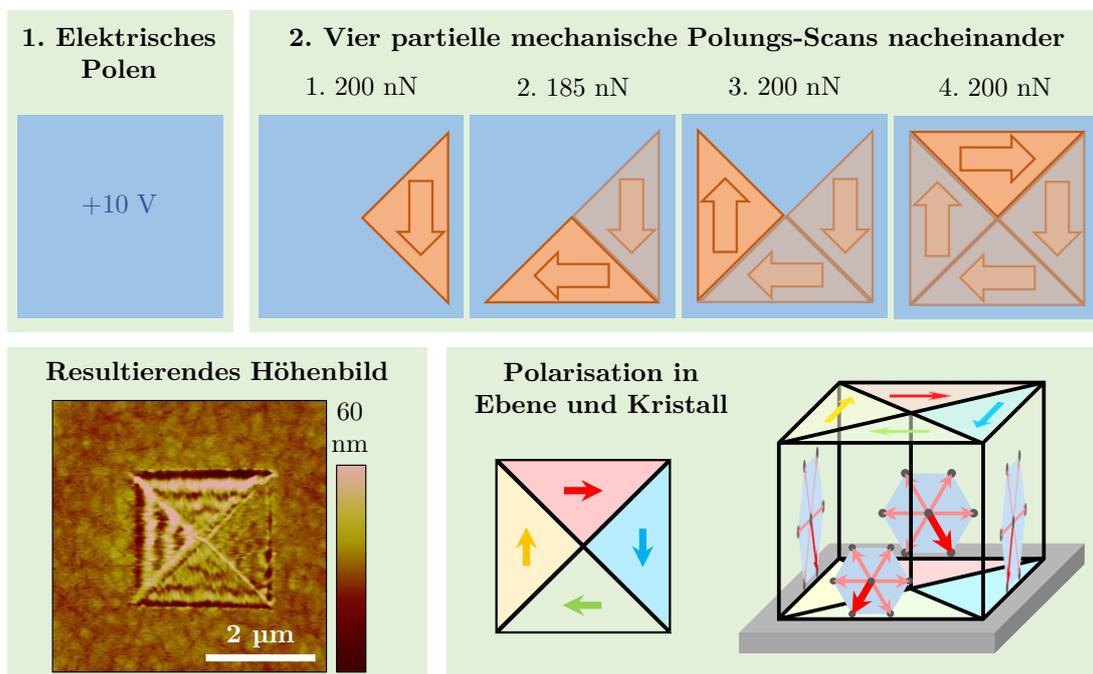


Abb. F.16.: Erstellungsprinzip, resultierendes Höhenbild und Polarisationsrichtungen beim Landau-Muster (Abb. 5.17).

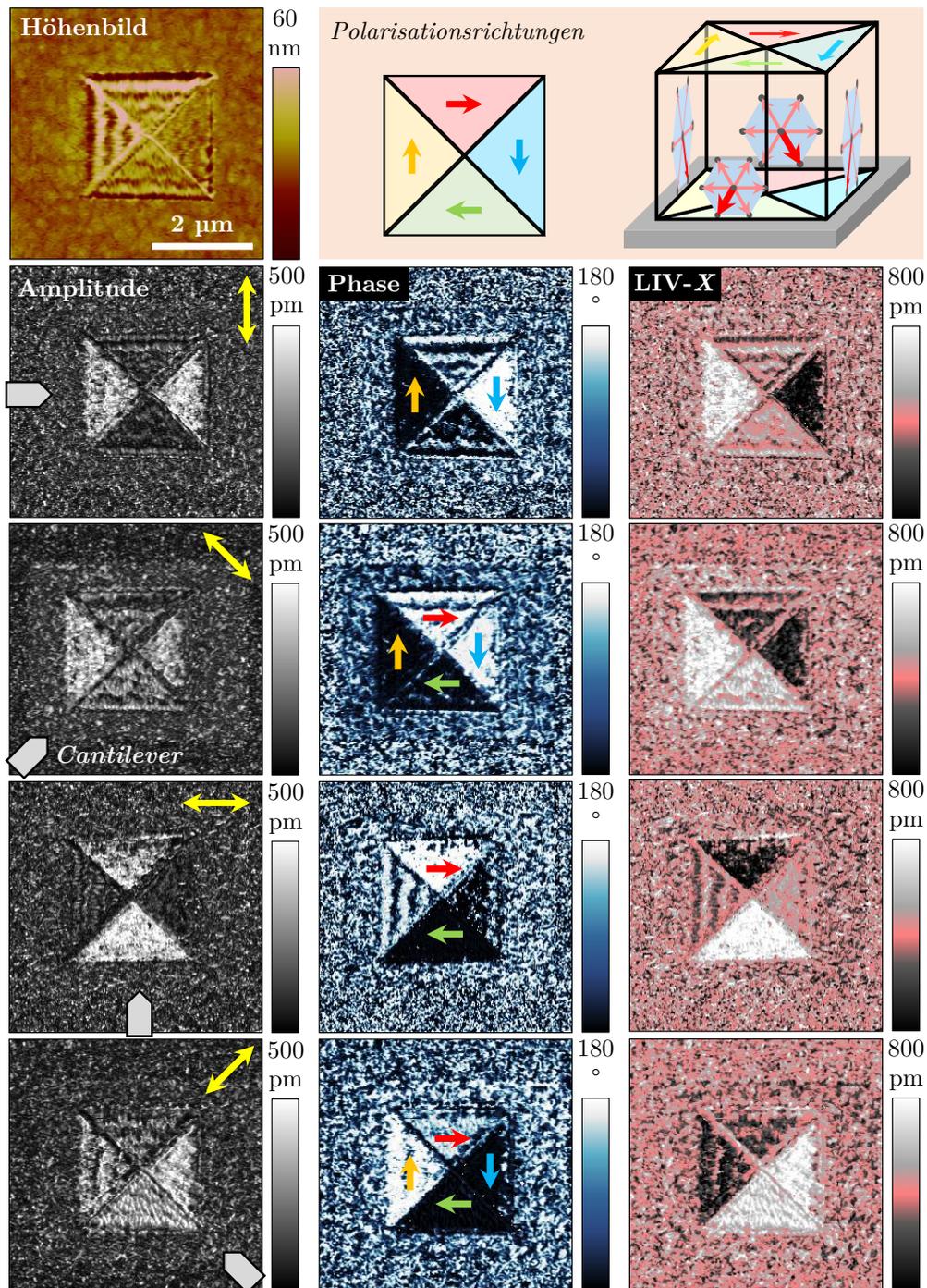


Abb. F.17.: Ergänzungen zum Mechanischen Polen des Landau-Musters in Abb. 5.17 – gezeigt sind Höhenbild, Polarisationsrichtungen sowie die lateralen PFM-Amplituden und Phasenbilder (alle DART) entlang verschiedener Polarisationsrichtungen (gelbe Pfeile), anhand derer die entstehenden Polarisationsrichtungen unabhängig vom Phasenkontrast in Abb. 5.17 nachvollzogen werden können; die lateralen Polarisationsrichtungen (bunte Pfeile, passend zu den Farben der obigen Skizze zur entstehenden Polarisation) und Cantileverorientierungen sind in allen Bildern eingezeichnet.

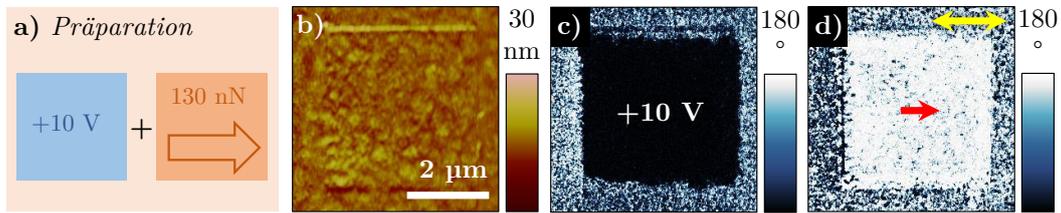


Abb. F.19.: PFM-Aufnahmen eines Bereiches, der mit der Messspitze mechanisch gepolt wurde, die zur Bestimmung der Eindringtiefe in das P[VDF-TrFE]-Material Verwendung fand (siehe Abb. 5.24) – a) Prinzipskizze, b) AFM-Höhenbild, c) und d) vertikales und laterales PFM-Phasenbild (off-resonant). Mit einer Kraft von 130 nN ist der Bereich erfolgreich mechanisch gepolt worden.

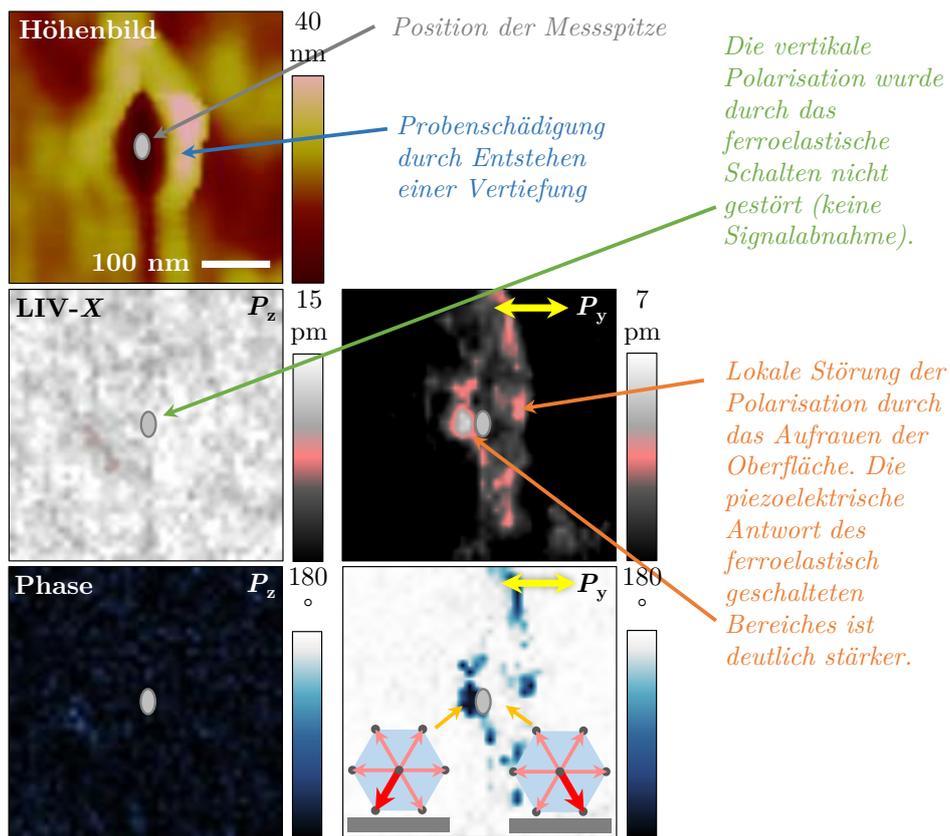


Abb. F.20.: Ergänzende PFM-Aufnahmen zu Abb. 5.26 – zusätzlich ist der LIV-X-Kanal des vertikalen und lateralen PFM-Signals dargestellt und mit Bemerkungen versehen.

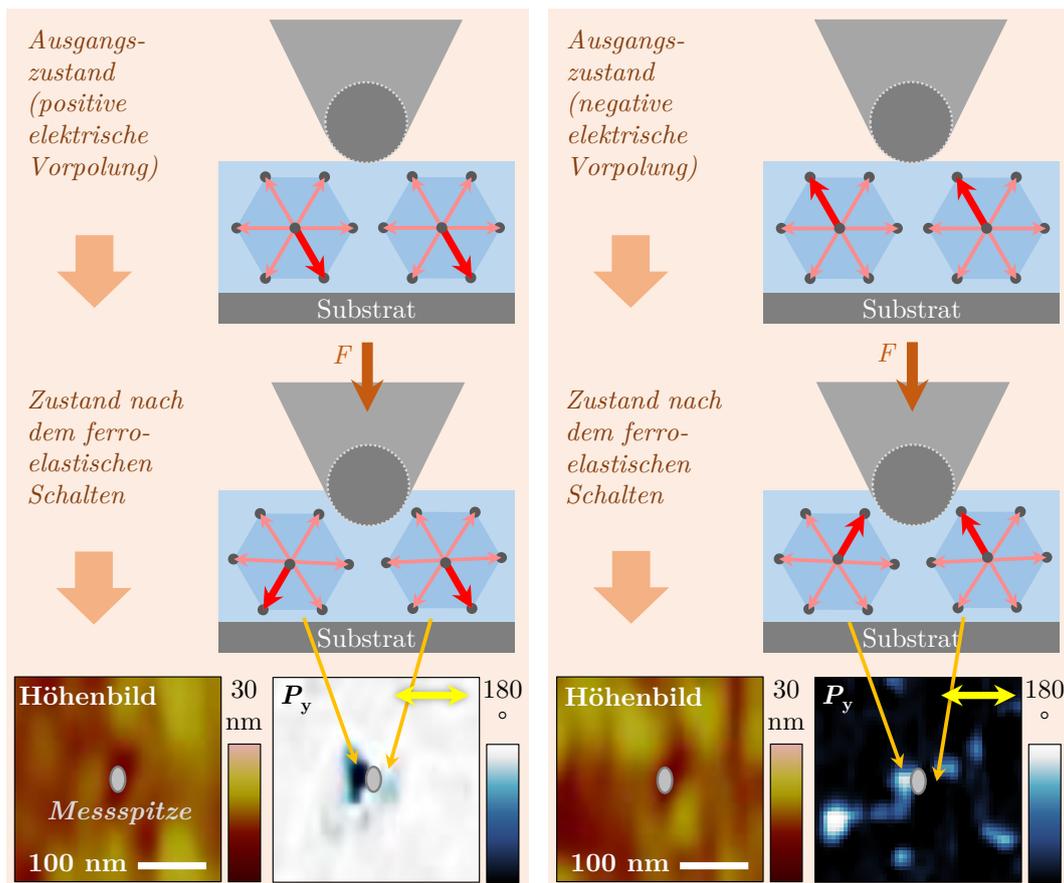


Abb. F.21.: Zusätzliches Beispiel für ferroelastisches Schalten einer unbewegten Messspitze bei positiver (links) und negativer (rechts) Vorpolung. Die Skizzen geben den Ausgangszustand und den resultierenden Zustand wieder. Bei negativer elektrischer Vorpolung verhält sich die laterale Polarisationskomponente umgekehrt zur positiven Vorpolung (bei gleicher Richtung des Druckes). Zur experimentellen Verifikation ist jeweils das AFM-Höhen- und laterale PFM-Phasenbild (DART) eines Beispielpunktes dargestellt. Der linke Punkt wurde mit einer Kraft von 500 nN und der rechte Punkt mit $F = 400$ nN mechanisch beansprucht.

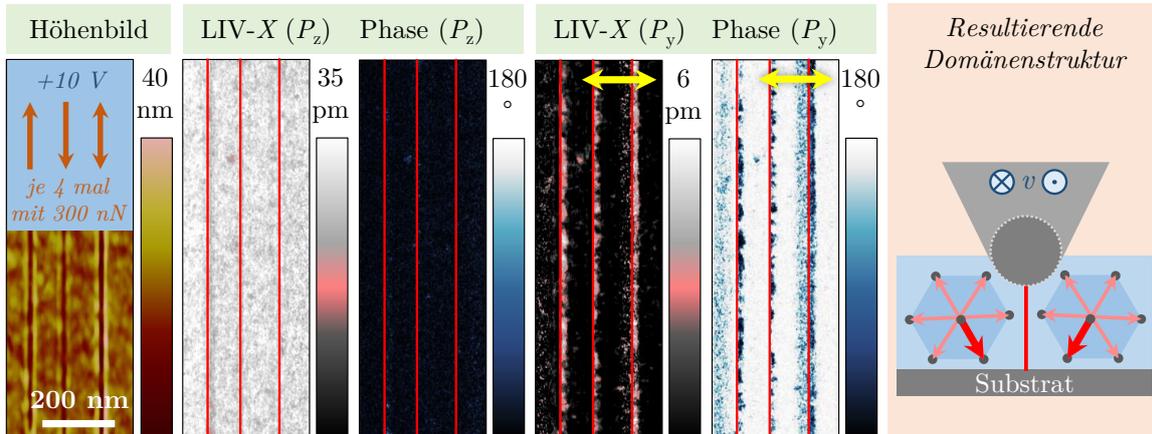


Abb. F.22.: Ferroelastischen Schalten einer Einzellinie (bewegte Messspitze) – Ergänzung zu Abb. 5.27: Höhenbild mit Prinzipskizze, vertikale und laterale PFM-Signale (LIV-X-Kanal und Phasenbild, off-resonant) und resultierende Domänenstruktur, die roten Linien zeigen den Fahrweg der Messspitze.

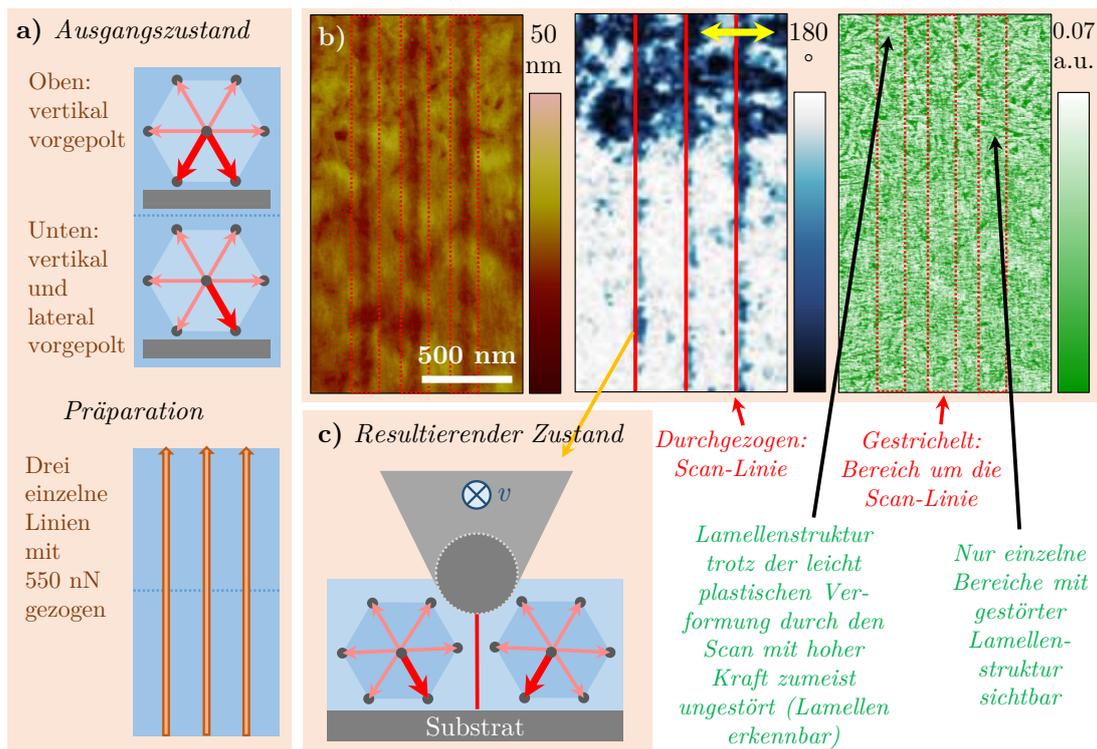


Abb. F.23.: Verhalten der Lamellenstruktur beim ferroelastischen Schalten einer Einzellinie (bewegte Messspitze) in einem einheitlich vorgepoltten Bereich: a) Prinzipskizze, b) AFM-Höhenbild, PFM-Phasenbild (off-resonant) und Logarithmisches Elastizitätsmodul (PF-QNM) – die Scan-Linien sind rot markiert, c) resultierender Domänenzustand entlang der Scan-Linie (rot markiert).

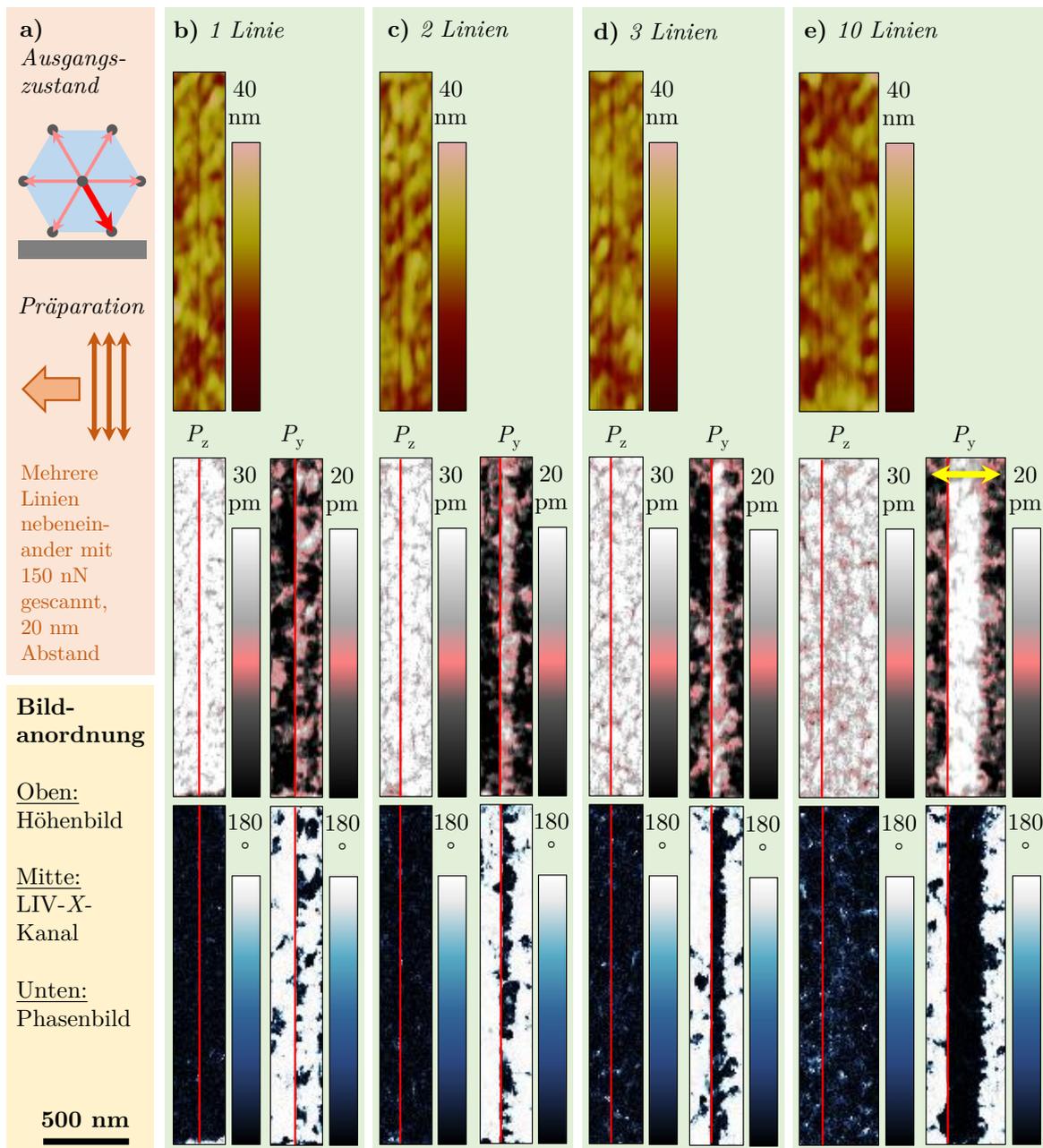


Abb. F.24.: Ergänzende PFM-Bilder zu Abb. 5.28: a) Ausgangszustand und Präparation der jeweiligen Stelle, AFM-Höhenbild sowie vertikale und laterale PFM-Signale (LIV-X-Kanal und Phasenbild, off-resonant) für ferroelastisch geschaltete Bereiche b) einer einzelnen mit hoher Kraft gescannten Linie, c) zweier unmittelbar nebeneinander gescannten Linien, d) dreier Linien und e) von zehn Linien – rot eingezeichnet ist die jeweils zuletzt gescannte Linie.

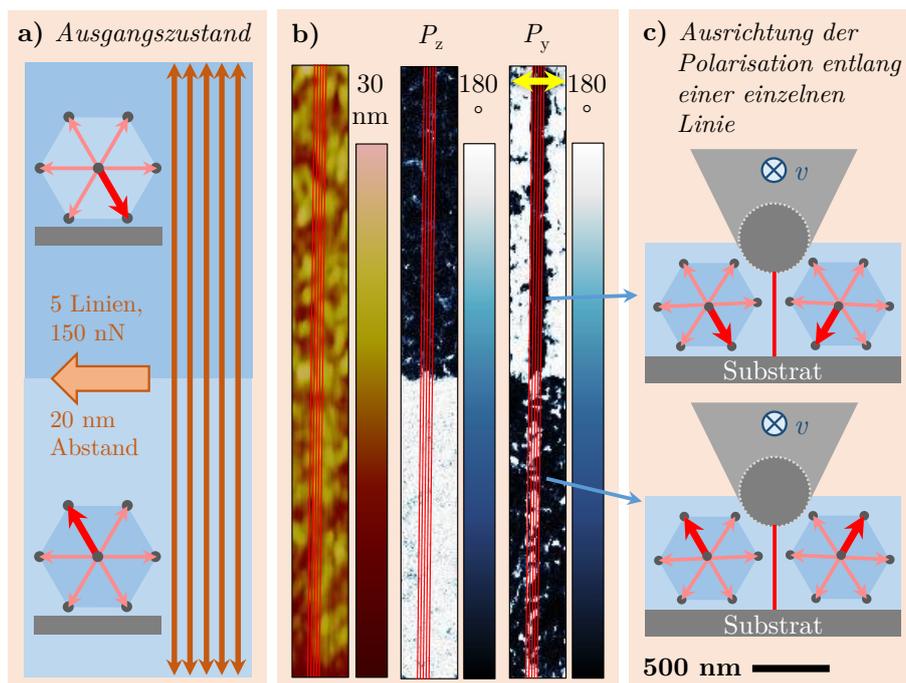


Abb. F.25.: Polarisationsausrichtung entlang von fünf nebeneinander geschriebenen Einzellinien in einem elektrisch positiv und negativ vorgepolten Bereich: a) Ausgangszustand und Präparation, b) AFM-Höhenbild sowie vertikales und laterales PFM-Phasenbild (off-resonant), c) resultierende Polarisationsausrichtung entlang einer Einzellinie (Linien rot markiert) – der negativ vorgepolte Bereich ist nicht vollständig geschaltet, ein Trend ist aber anhand des bevorzugt hellen Phasenkontrastes vorhanden. Die Polarisationskomponente in der Ebene richtet sich im negativ elektrisch vorgepolten Bereich entgegengesetzt zur Polarisation im positiv vorgepolten Bereich aus.

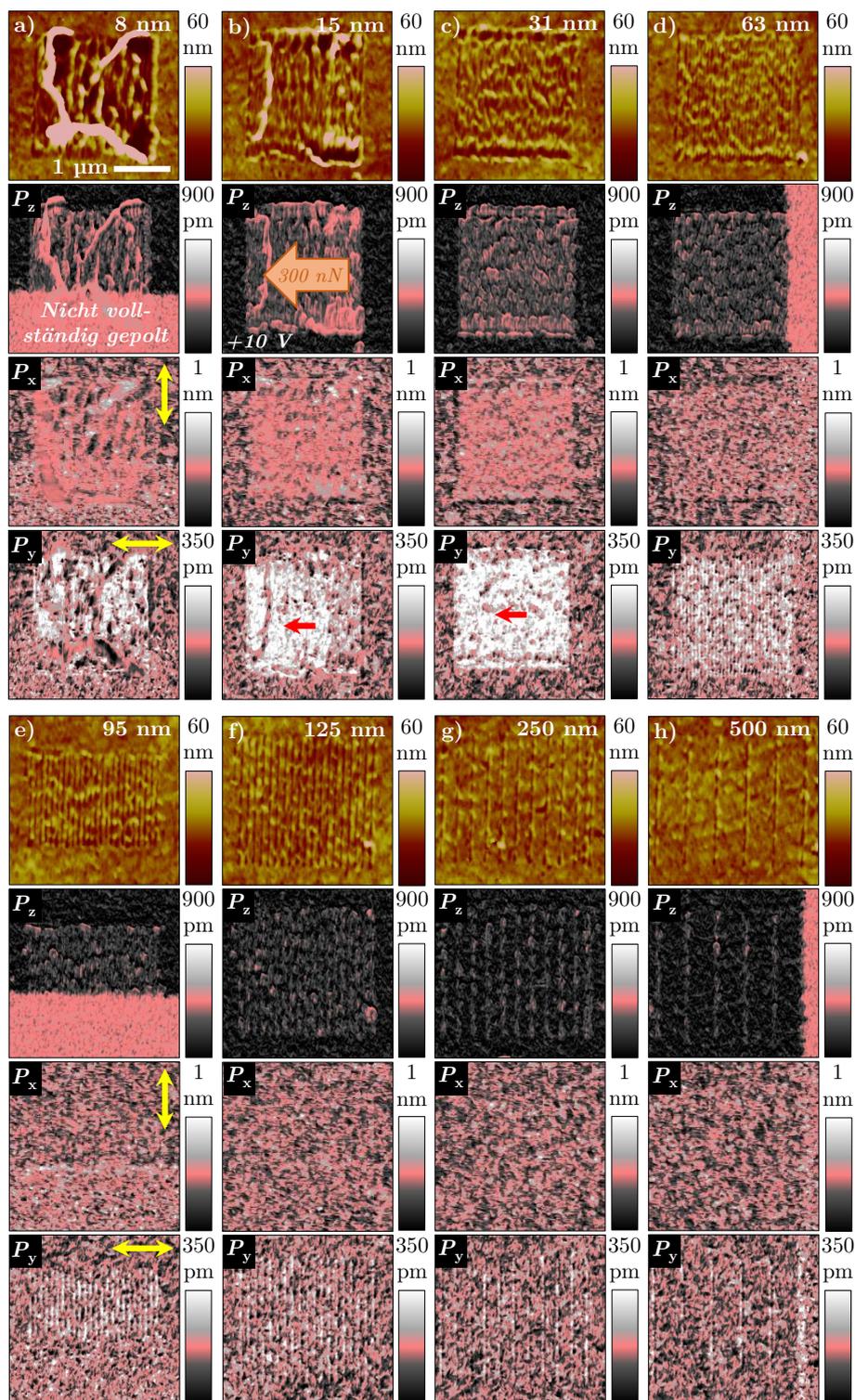


Abb. F.26.: Ergänzende Vektor-PFM-Aufnahmen (Höhenbild und LIV-X-Kanäle, DART) zu Abb. 5.34 für die Linienabstände von a) 8 nm, b) 15 nm, c) 31 nm, d) 63 nm, e) 95 nm, f) 125 nm, g) 250 nm, h) 500 nm – der starke Unterschied des Signalkontrastes zwischen P_x - und P_y -Kanal ist durch einen Programmabsturz (zurückgesetzte Kalibrierung) bedingt und hat daher keine physikalische Ursache. Die Bilder wurden so skaliert, dass die unbearbeiteten Umgebungsbereiche beider Signale einen gleich starken Kontrast erzeugen.

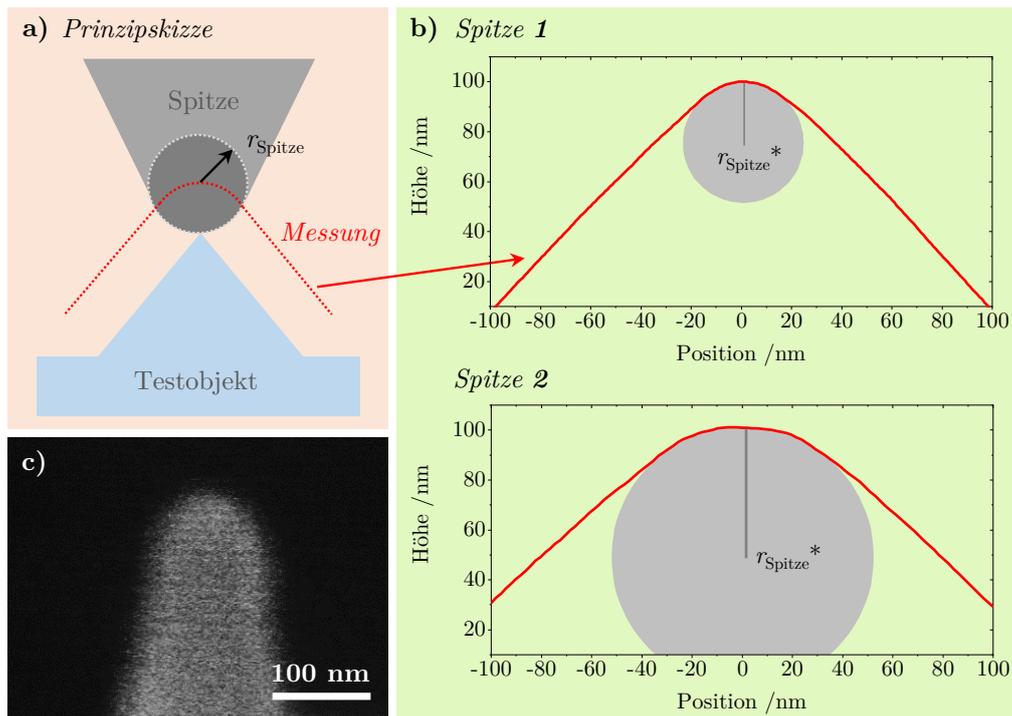


Abb. F.27.: Bestimmung des Spitzenradius: a) Prinzip – die Spitze wird in zwei Richtungen über eine Testprobe mit dreieckiger Topographie gefahren und das Höhenprofil (rote Linie) wird gemessen – die Krümmung des Höhenprofils an der Dreieckskante entspricht weitgehend dem Spitzenradius*, b) Linienprofile für die Spitzen 1 und 2 aus Abschn. 5.3.5, an die ein Kreis angepasst und daraus der Spitzenradius r_{Spitze} berechnet und über mehrere Messungen gemittelt wurde, c) REM-Aufnahme einer zu Spitze 2 ähnlich präparierten Spitze – * vom Ergebnis muss der vom Testobjekt angegebene Kantenradius von ≈ 10 nm abgezogen werden.

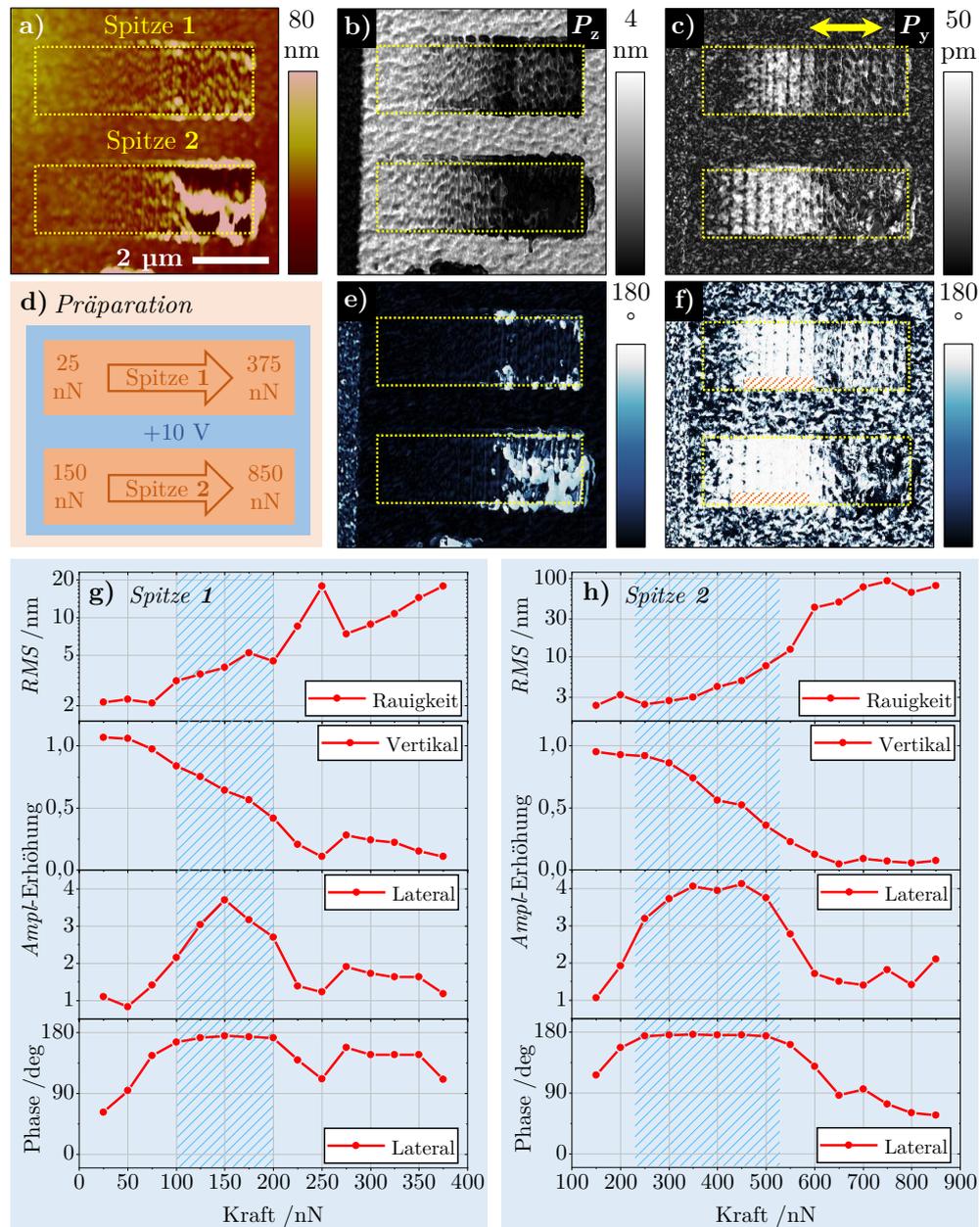


Abb. F.28.: Ergänzende Informationen zu Abb. 5.38: a) Höhenbild – die beiden mechanisch beanspruchten Bereiche sind gelb markiert, b) und e) vertikales PFM-Amplituden- Phasenbild (resonant), c) und f) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (off-resonant) – der Bereich mit einheitlicher Phase (erfolgreiches Mechanisches Polen) ist rot schraffiert, d) Prinzipskizze – die Kraft wurde bei Spitze 1 in 25 nN- und bei Spitze 2 in 50 nN-Schritten erhöht, in g) und h) sind die RMS-Werte sowie die in jedem Bereich gleicher Kraft gemittelte vertikale und laterale Amplitudenerhöhungen und laterale PFM-Phasen in Abhängigkeit von der angelegten Kraft vergleichend für die Spitzen 1 und 2 dargestellt – die Bereiche erfolgreichen Mechanischen Polens sind blau schraffiert (ermittelt anhand der lateralen Phaseninformation).

Bereich	Bildhöhe	<i>Fast-Scan-</i> Geschwindigkeit	<i>Slow-Scan-</i> Geschwindigkeit	Messzeit für Mechanisches Polen
1	5 μm	2,5 $\mu\text{m/s}$	5 nm/s	200 s
2	2,5 μm	2,5 $\mu\text{m/s}$	10 nm/s	100 s
3	1,25 μm	2,5 $\mu\text{m/s}$	20 nm/s	50 s
4	0,71 μm	2,5 $\mu\text{m/s}$	35 nm/s	28,6 s
5	0,5 μm	2,5 $\mu\text{m/s}$	50 nm/s	20 s
6	0,33 μm	2,5 $\mu\text{m/s}$	75 nm/s	13,3 s
7	0,1 μm	2,5 $\mu\text{m/s}$	100 nm/s	10 s

Tab. F.1.: Scan-Parameter ergänzend zu Abschn. 5.3.7 und Abb. F.29 bei Variation der *Slow-Scan-Geschwindigkeit* und konstanter *Fast-Scan-Geschwindigkeit* – Allgemeine Parameter: Bildbreite 1 μm , Zeilenabstand in *Slow-Scan-Richtung* 20 nm.

Bereich	Bildhöhe	<i>Fast-Scan-</i> Geschwindigkeit	<i>Slow-Scan-</i> Geschwindigkeit	Messzeit für Mechanisches Polen
1	1,5 μm	0,15 $\mu\text{m/s}$	1 nm/s	1500 s
2	1,5 μm	0,75 $\mu\text{m/s}$	5 nm/s	300 s
3	1,5 μm	1,5 $\mu\text{m/s}$	10 nm/s	150 s
4	1,5 μm	2,5 $\mu\text{m/s}$	16,7 nm/s	90 s
5	1,5 μm	3,75 $\mu\text{m/s}$	25 nm/s	60 s
6	1,5 μm	7,5 $\mu\text{m/s}$	50 nm/s	30 s
7	1,5 μm	15,0 $\mu\text{m/s}$	100 nm/s	15 s
8	1,5 μm	37,5 $\mu\text{m/s}$	250 nm/s	6 s
9	1,5 μm	150,0 $\mu\text{m/s}$	1000 nm/s	1,5 s

Tab. F.2.: Scan-Parameter ergänzend zu Abschn. 5.3.7 und Abb. F.30 bei Variation der *Fast- und Slow-Scan-Geschwindigkeit* – Allgemeine Parameter: Bildbreite 1,5 μm , Zeilenabstand in *Slow-Scan-Richtung* 20 nm.

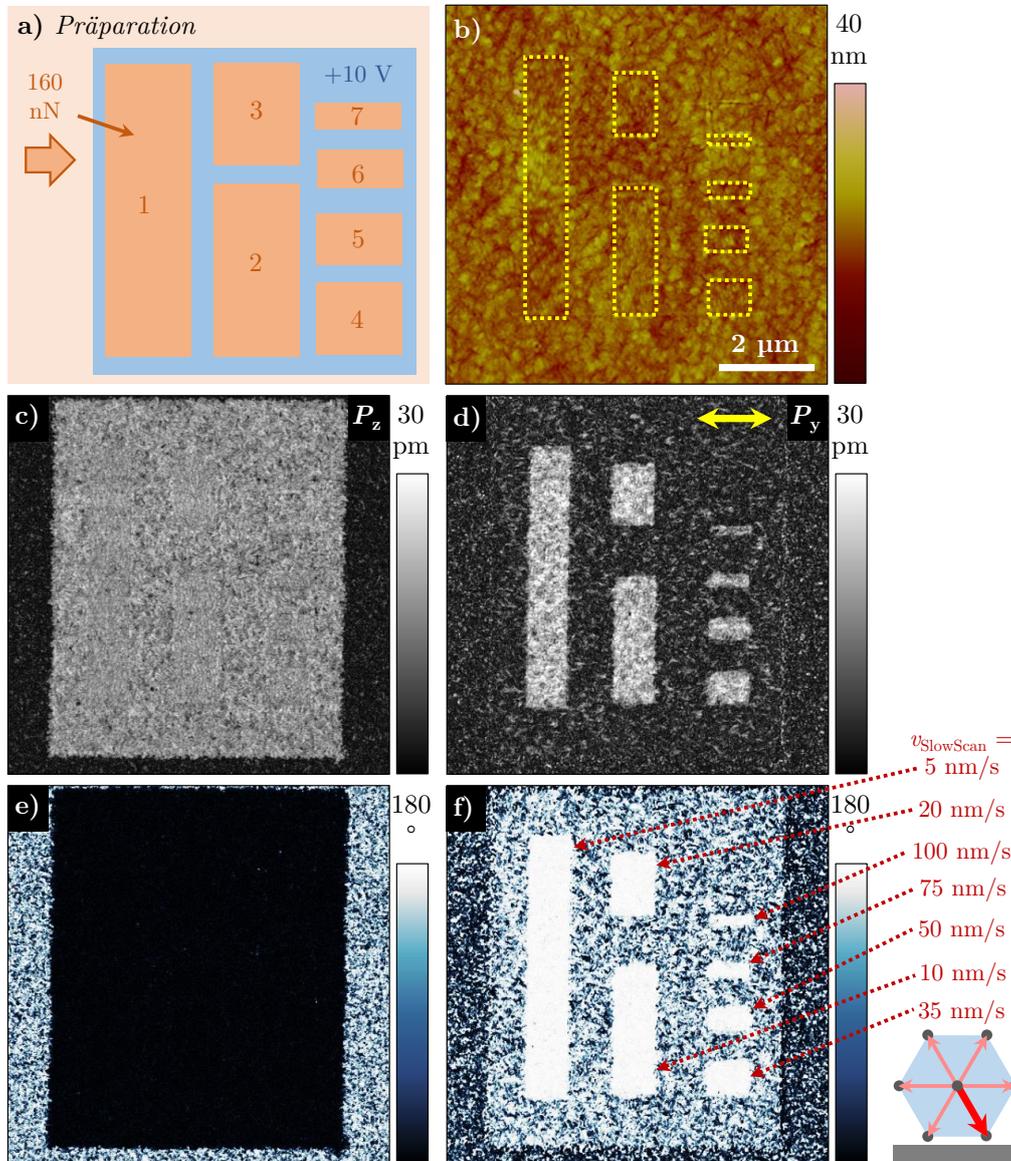


Abb. F.29.: Variation der Slow-Scan-Geschwindigkeit durch Änderung der Scan-Größe beim Mechanischen Polen, a) Prinzipskizze – Details zu den Scan-Parametern der Bereiche 1 bis 7 sind in Tab. F.1 aufgeführt, b) AFM-Höhenbild, c) und e) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, d) und f) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (alle off-resonant) – die für das Polen verwendeten Slow-Scan-Geschwindigkeiten und die resultierenden Polarisationsrichtungen sind eingezeichnet. Alle Bereiche wurden erfolgreich mechanisch gepolt.

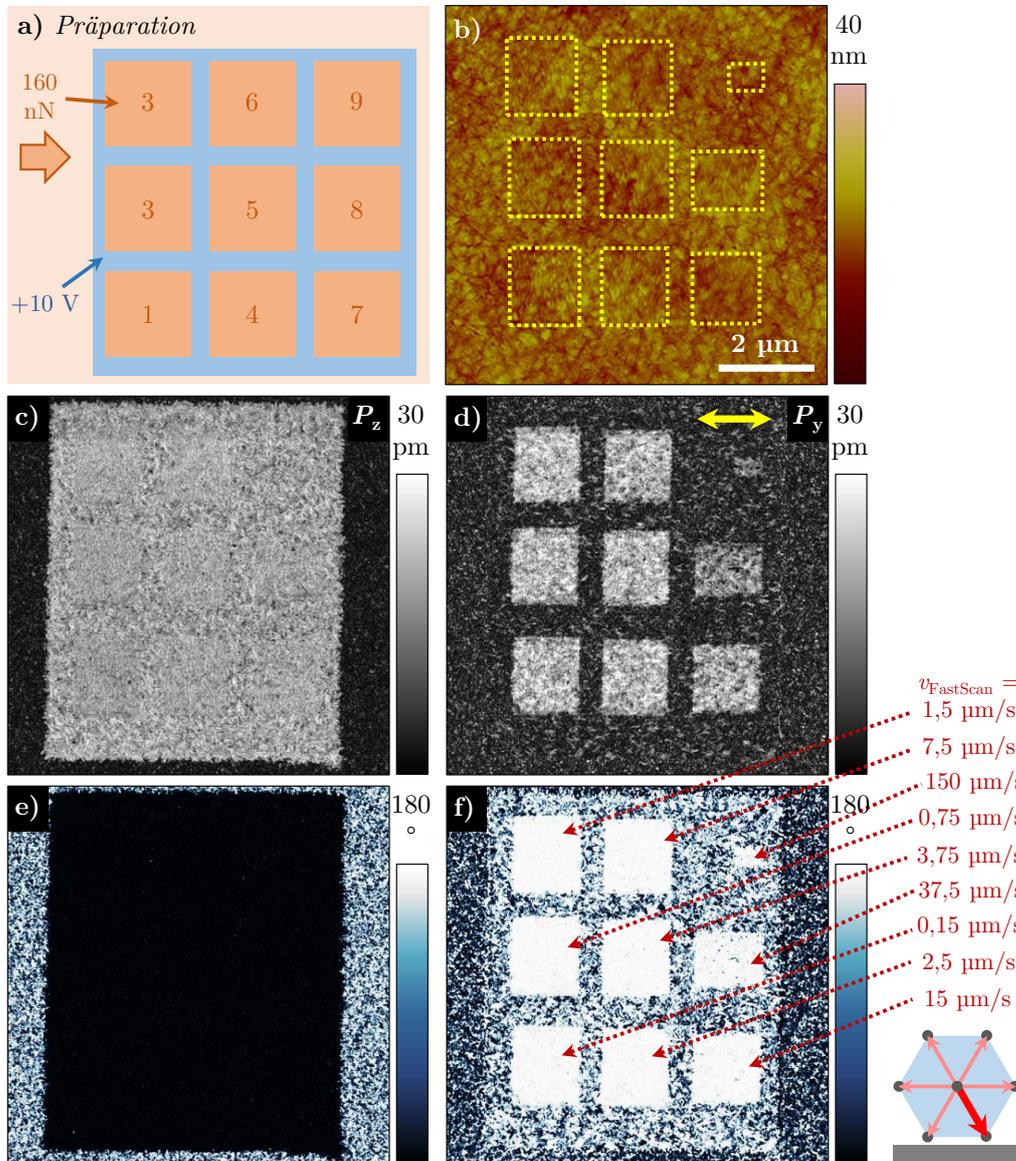


Abb. F.30.: Variation der Fast- und folglich auch der Slow-Scan-Geschwindigkeit (gleiche Scan-Größe aller Bereiche) beim Mechanischen Polen, a) Prinzipskizze – Details zu den Scan-Bedingungen der Bereiche 1 bis 9 sind in Tab. F.2 aufgeführt, b) AFM-Höhenbild, c) und e) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, d) und f) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (alle off-resonant) – die für das Polen verwendeten Fast-Scan-Geschwindigkeiten und die resultierenden Polarisationsrichtungen sind markiert. Alle Bereiche wurden erfolgreich mechanisch gepolt.

F.4. Zusatzmaterial zu Kapitel 6

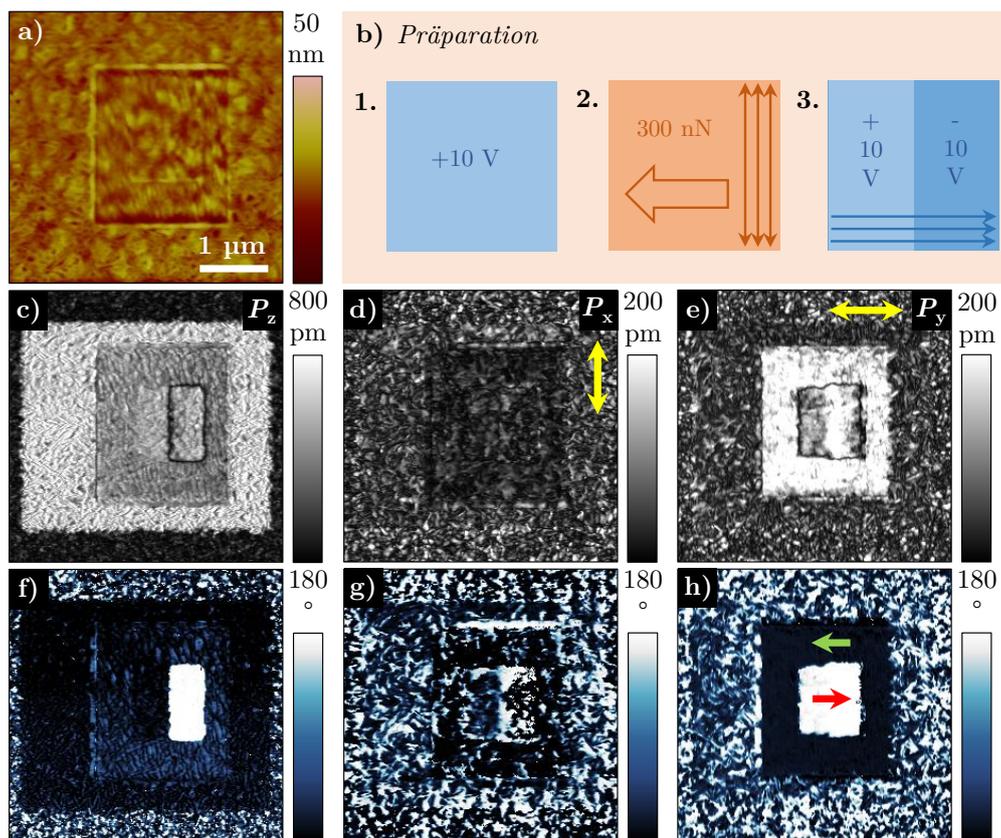


Abb. F.31.: Elektrisches Nachpolen – Vektor-PFM-Aufnahme zu Abb. 6.1 – a) Höhenbild, b) Skizze der Bearbeitungsprozedur, c) und f) vertikales Amplituden- und Phasenbild, d) und g) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild der P_x -Komponente (Richtung siehe gelber Pfeil), e) und h) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild der P_y -Komponente (alle DART), die Amplitude des mechanisch gepolten Bereiches ist im Vergleich zum nicht beanspruchten Bereich in P_x -Richtung verringert, Messdaten aus [25].

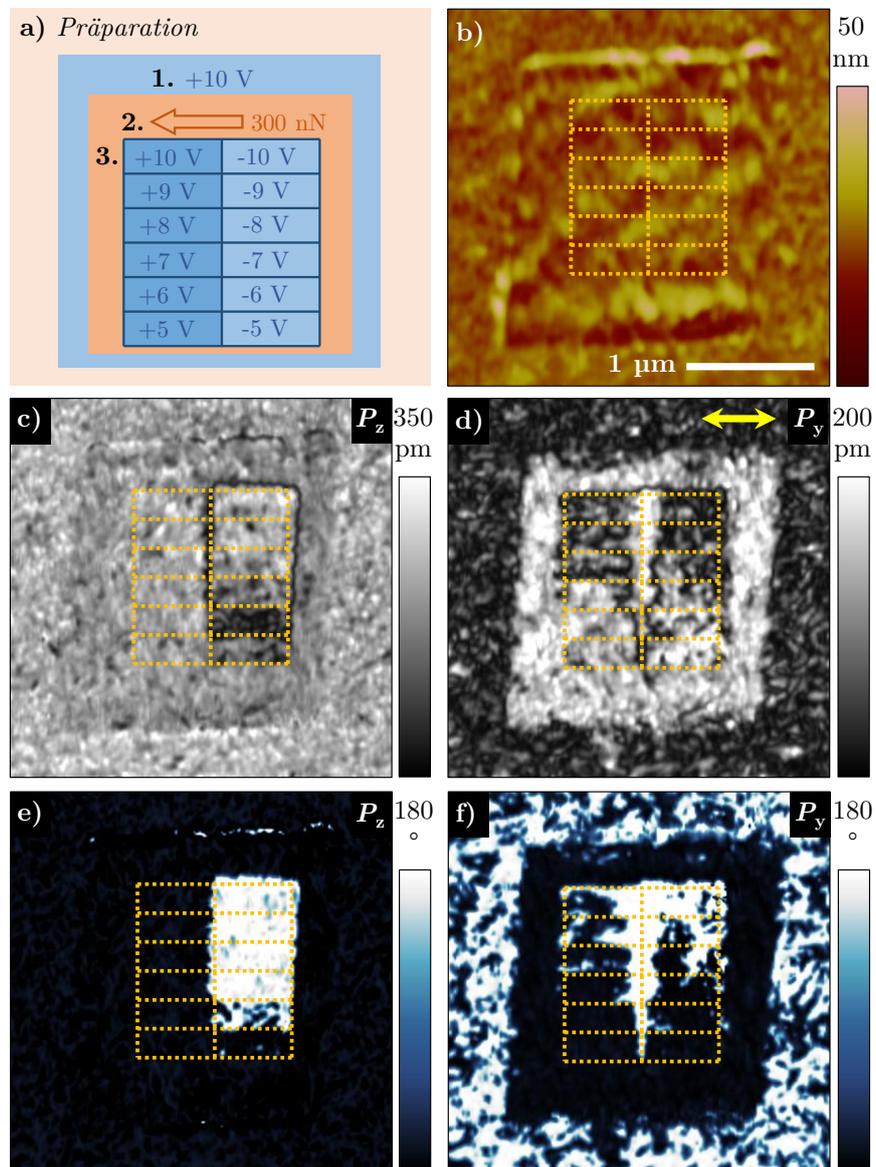


Abb. F.32.: Elektrisches Nachpolen – ergänzende Informationen zu Abb. 6.2: a) Prinzipskizze, b) AFM-Höhenbild, c) und e) vertikales Amplituden- und Phasenbild, d) und f) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild der P_y -Komponente (alle DART), Messdaten aus [25].

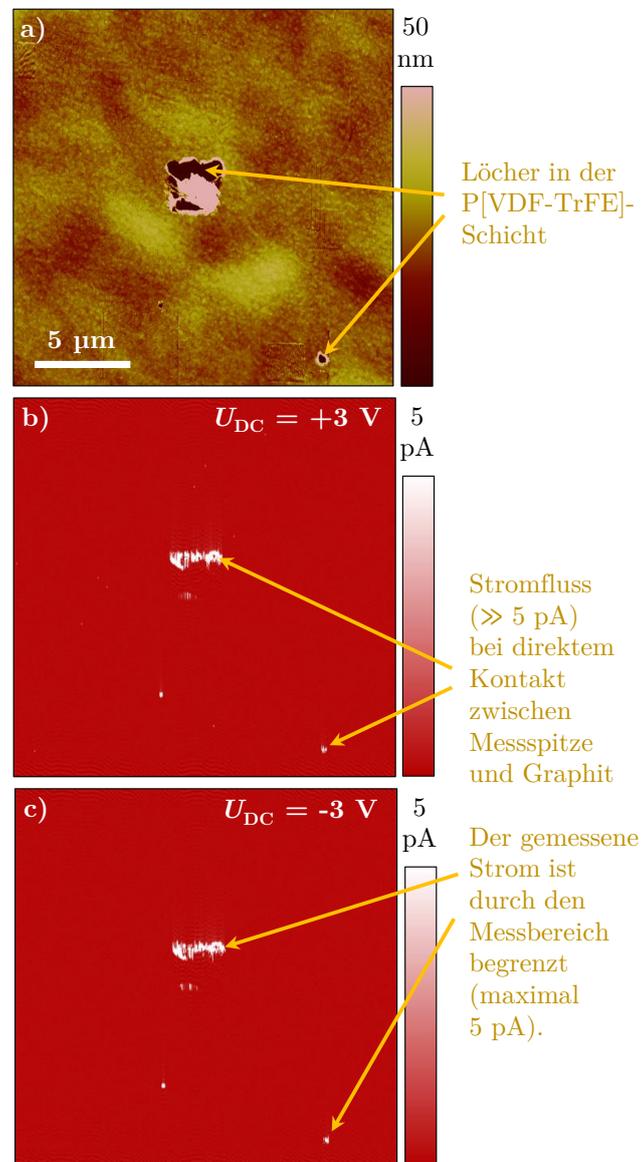


Abb. F.33.: C-AFM-Übersichtsaufnahme eines Teilbereiches der Position 3 (Probe MK313c, siehe Abb. F.5 – Seite 176 – im mittleren linken Bereich): a) AFM-Höhenbild, b) und c) C-AFM-Aufnahmen mit einer angelegten Spannung von $U_{\text{DC}} = +3 \text{ V}$ und $U_{\text{DC}} = -3 \text{ V}$. Die Aufnahme ist als Funktionsbeweis des vorhandenen Versuchsaufbaus (sowie der ebenfalls für Abb. 6.4 verwendeten Messspitze) zu verstehen. Durch das elektrische und Mechanische Polen wurden einige Stellen zerstört (Löcher), sodass das Graphitsubstrat dort frei liegt und ein Stromfluss messbar war. Andere, in diesem Bereich gepolte Flächen sowie deren Domänenwände weisen analog zu Abb. 6.4 ebenfalls keine messbare Leitfähigkeit auf.

F.5. Zusatzmaterial zu Kapitel 7

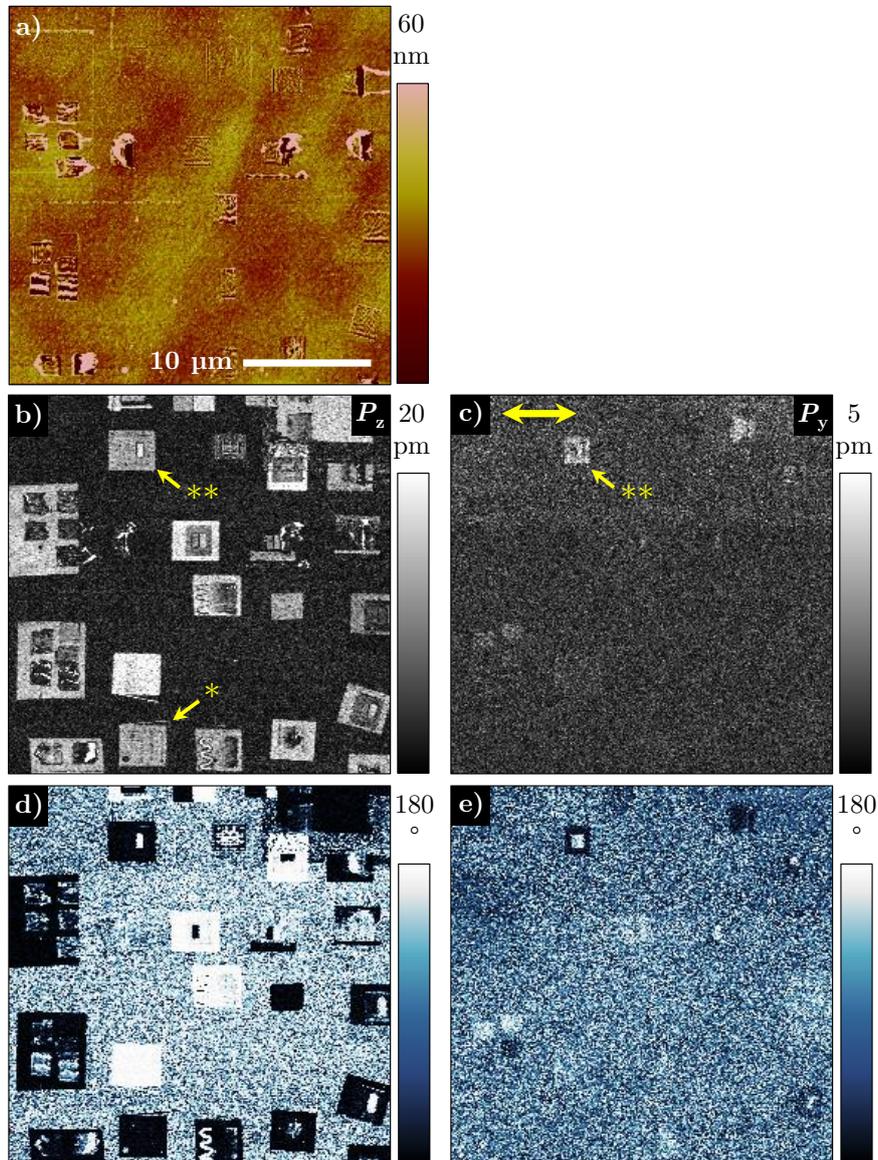


Abb. F.34.: PFM-Übersichtsmessung vom 14.11.2019 über mehrere Domänenstrukturen in einem ausgewählten Probenbereich der Probe MK133 – alle sichtbaren Domänen wurden in den Jahren 2015 und 2016 hergestellt und sind somit mindestens drei Jahre alt: a) AFM-Höhenbild, b) und d) vertikales PFM-Amplituden- und Phasenbild, c) und e) laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (alle off-resonant) – alle Domänenstrukturen sind sowohl im Amplituden- als auch im Phasenbild deutlich sichtbar und weisen eine starke Amplitudenerhöhung sowie einen einheitlichen Phasenkontrast auf. Spezielle und bereits diskutierte Domänenstrukturen sind: * Domänenstruktur aus Abb. 4.4 (Seite 62), ** Domänenstruktur aus Abb. 6.1 (Seite 124) bzw. Abb. 7.1 (Seite 132).

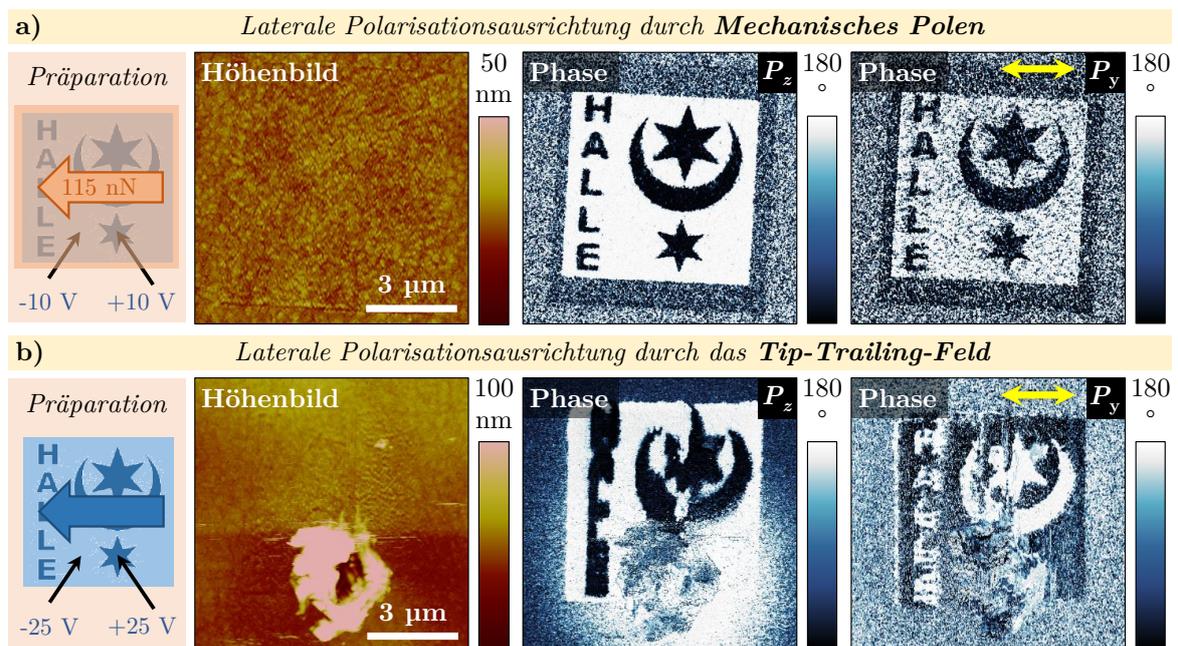


Abb. F.35.: Vergleich der lateralen Polarisationsausrichtung durch Mechanisches Polen und durch das Tip-Trailing-Feld anhand des Halleschen Stadtwappens: Prinzipskizze, Höhenbild, vertikales und laterales PFM-Phasenbild a) erzeugt durch Mechanisches Polen (off-resonant, Bilddaten aus Abb. 5.12) und b) erzeugt durch das Tip-Trailing-Feld (DART). Die mit Mechanischem Polen hergestellte Struktur ist feiner aufgelöst (die Buchstaben des Wortes „HALLE“ sind einzeln zu erkennen) und die Probenoberfläche wurde nicht zerstört. Die die hohen Spannungen und den sprunghaften Vorzeichenwechsel (Spannungsdifferenz 50 V) ist in der mittels Tip-Trailing-Feld hergestellten Struktur in b ein Krater entstanden.

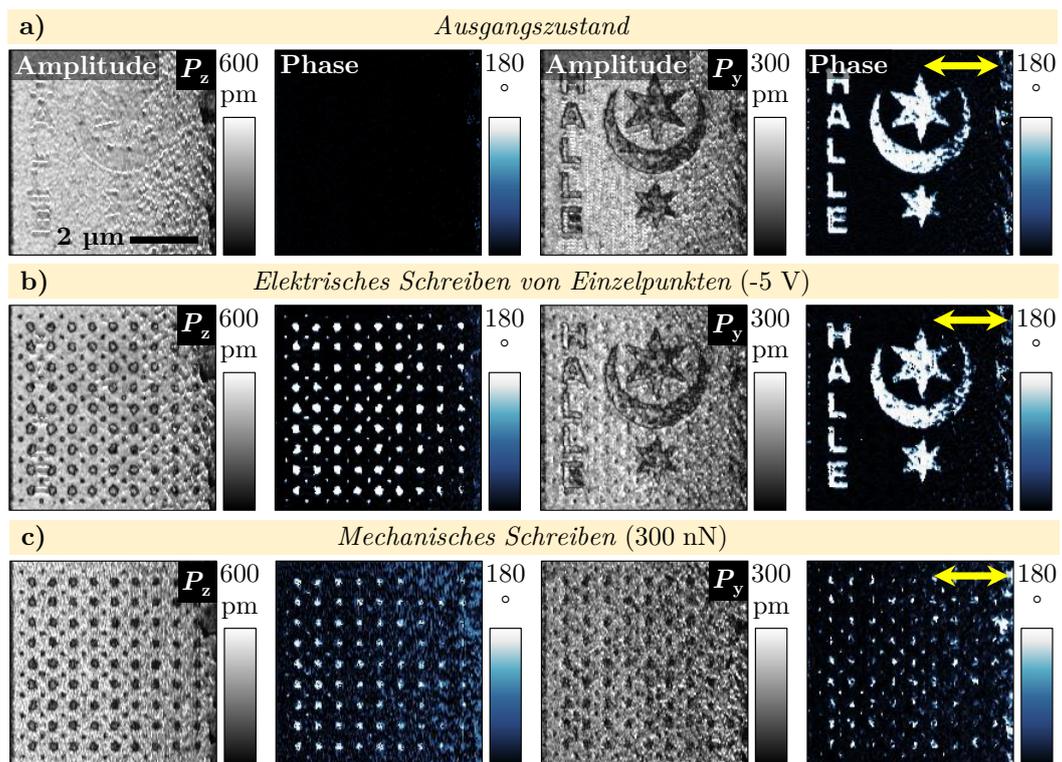


Abb. F.36.: Anwendung Mechanischen Polens als Vier-Zustands-Speicher durch unabhängige Kontrolle der vertikalen und lateralen Polarisationskomponente – Zusatzinformationen (ergänzt durch die Amplitudenbilder) zu Abb. 7.3: vertikales und laterales PFM-Amplituden- und Phasenbild (DART-Modus) a) im Ausgangszustand, b) nach dem ferroelektrischen Schalten von Einzelpunkten und c) nach Mechanischem Schreiben.

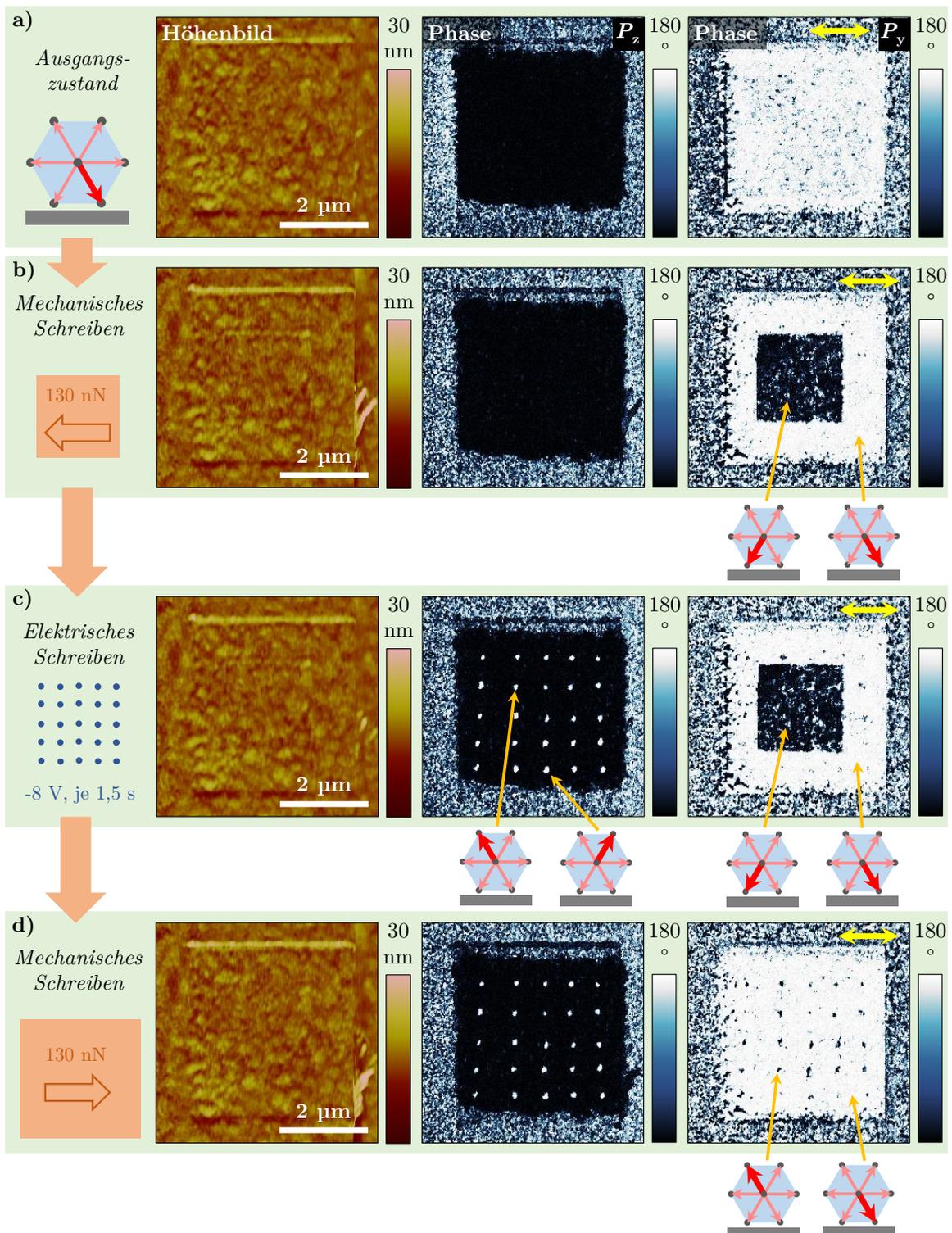


Abb. F.37.: Anwendung des P[VDF-TrFE]-Materials als Vier-Zustands-Speicher durch unabhängige Kontrolle der vertikalen und lateralen Polarisationskomponente anhand eines zweiten Beispiels: Höhenbild, vertikales und laterales PFM-Phasenbild (off-resonant) a) im Ausgangszustand, b) nach Mechanischem Schreiben eines Vierecks, c) nach elektrischem Polen von einzelnen Punkten und d) nach dem zweiten Mechanischen Schreiben der ganzen Fläche. Präparationsdetails sowie die resultierenden Polarisationsrichtungen sind kenntlich gemacht.

G. Interessante Bilder

Im folgenden Abschnitt sind einige Bilder zusammengestellt, die im Rahmen der Promotion entstanden und es wert sind, gezeigt zu werden, auch wenn Sie in der Arbeit keinen Platz fanden (zum Teil aufgrund nicht passender Thematik).

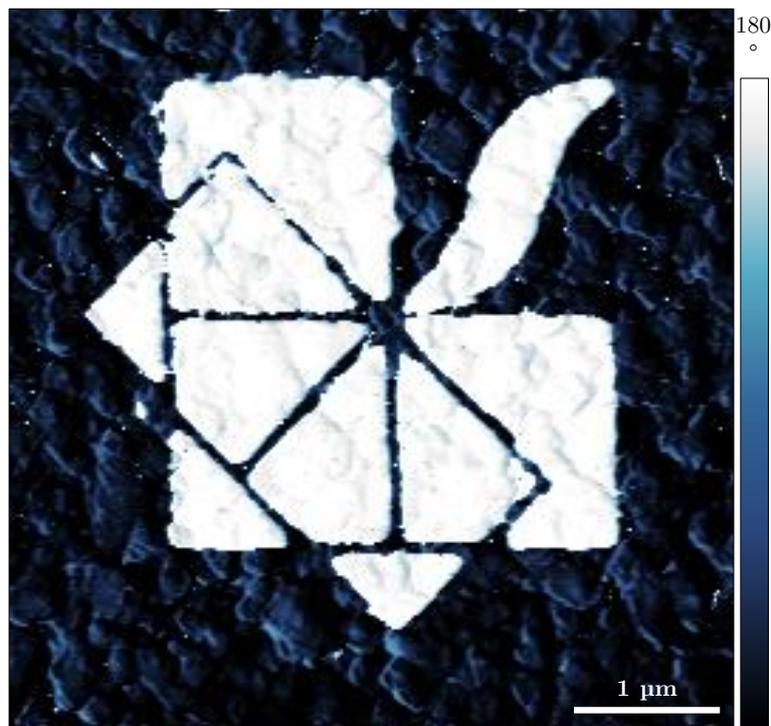


Abb. G.1.: PFM-Phasenbild (DART) des Logos des SFB762 auf einer BiFeO_3 -Schicht.

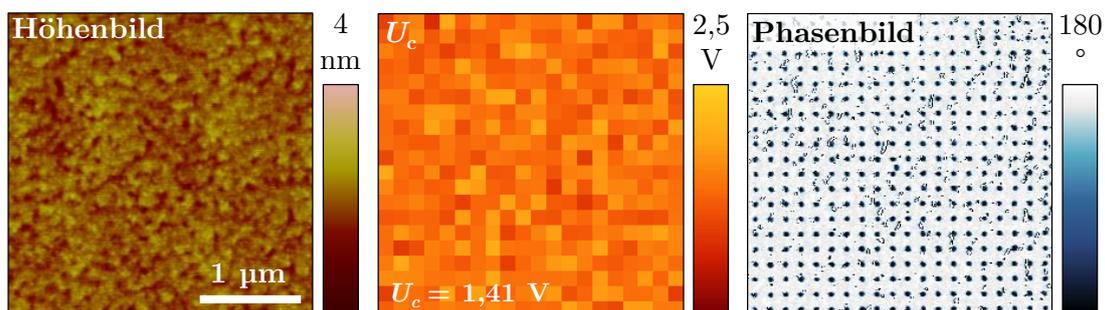


Abb. G.2.: Messung einer Hystereseschleifenkarte einer PZT-Schicht: Höhenbild, Koerzitivspannung und anschließend gemessenes PFM-Phasenbild (DART), auf dem die Position der gemessenen Hystereseschleifen anhand der dunklen Punkte erkennbar ist.

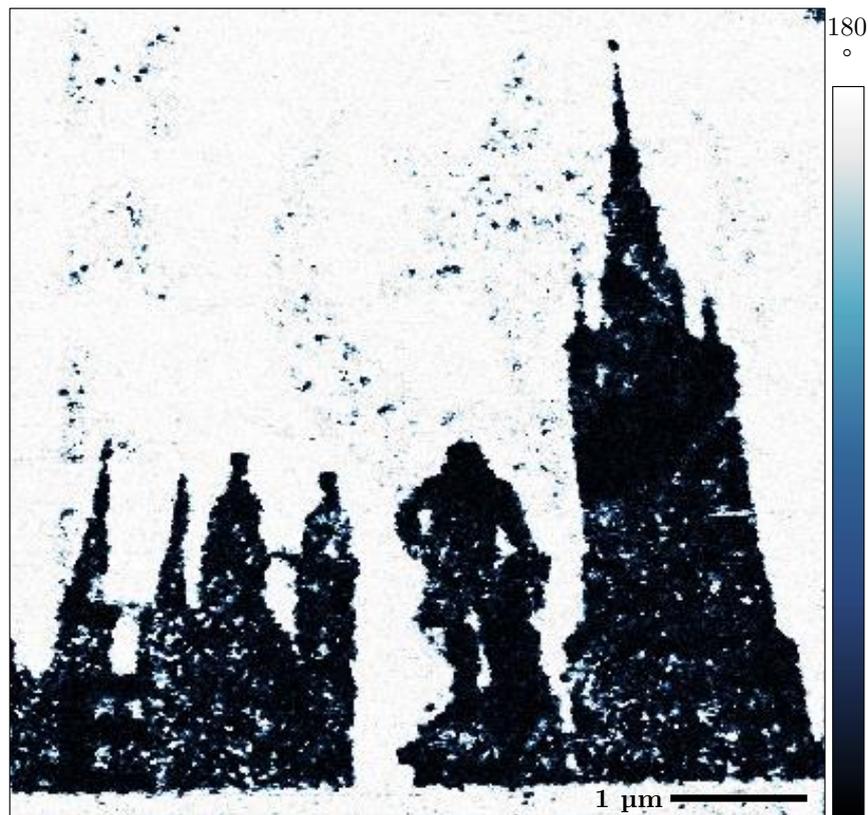


Abb. G.3.: PFM-Phasenbild (off-resonant) der fünf Türme zu Halle und dem Händel-Denkmal, gemessen auf $P[VDF-TrFE]$.



Abb. G.4.: PFM-Phasenbild (DART) des Siegels der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg als ferroelektrische Domäne auf einer $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ -Probe (aufgenommen in Zusammenarbeit mit Er-Jia Guo).

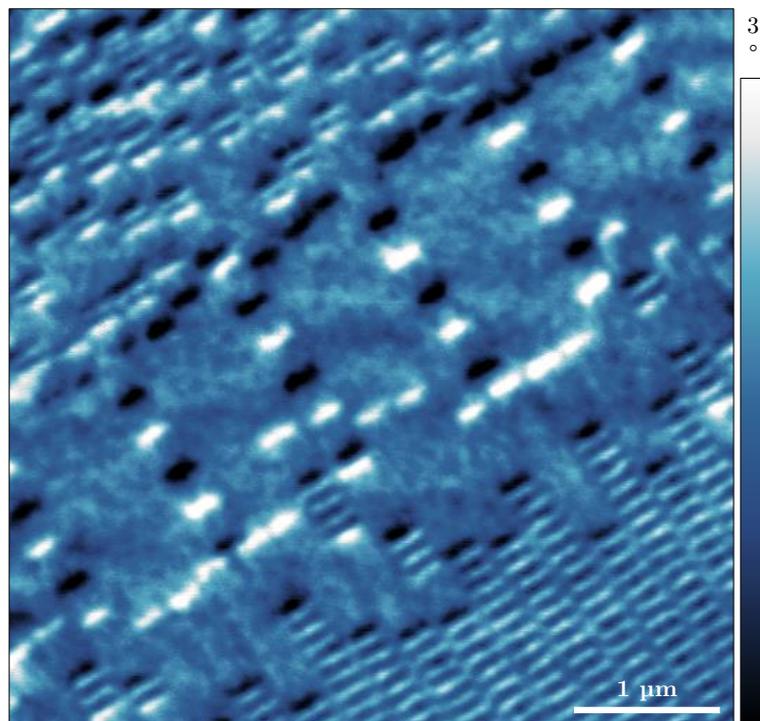
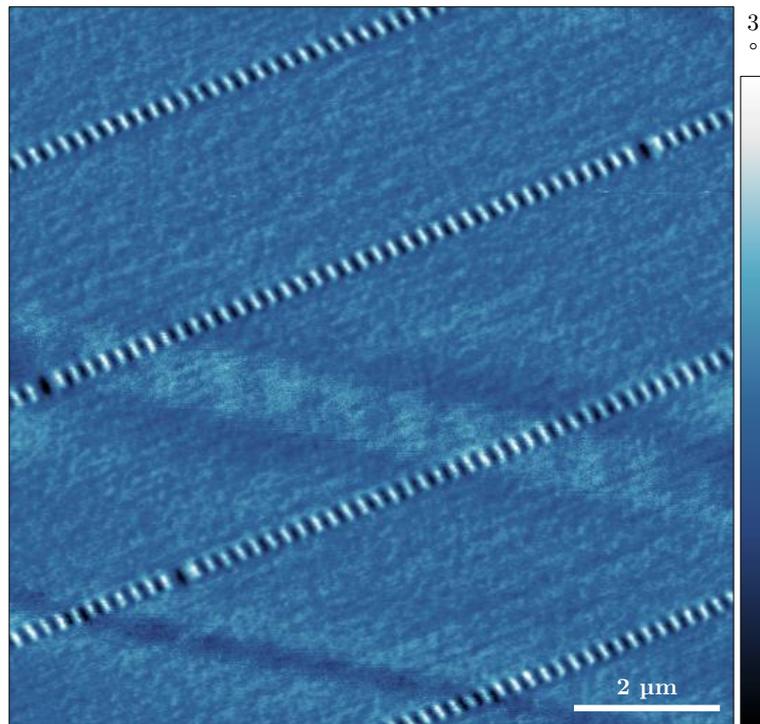


Abb. G.5.: MFM-Phasenbilder zweier Festplatten unterschiedlicher Speicherdichte.

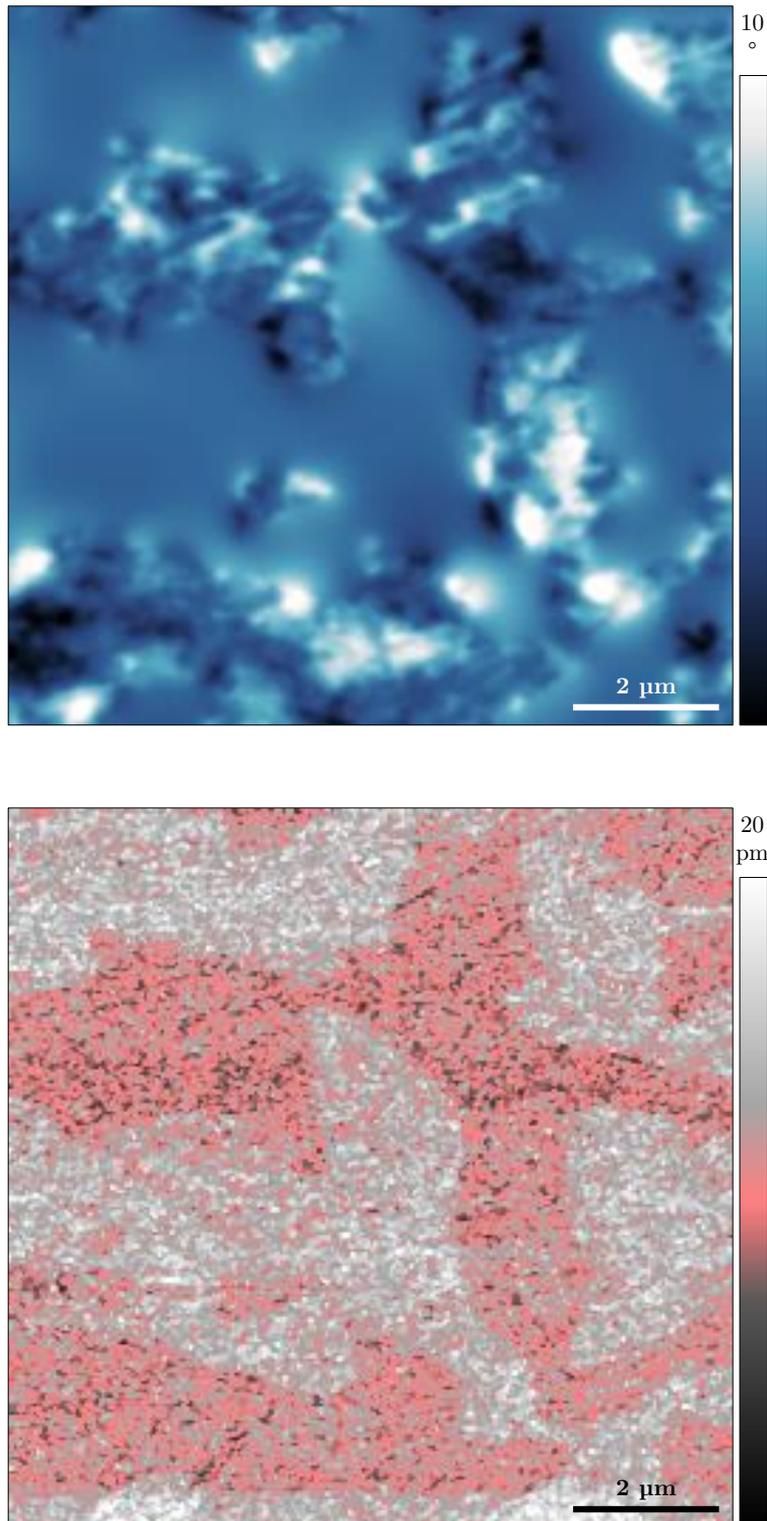
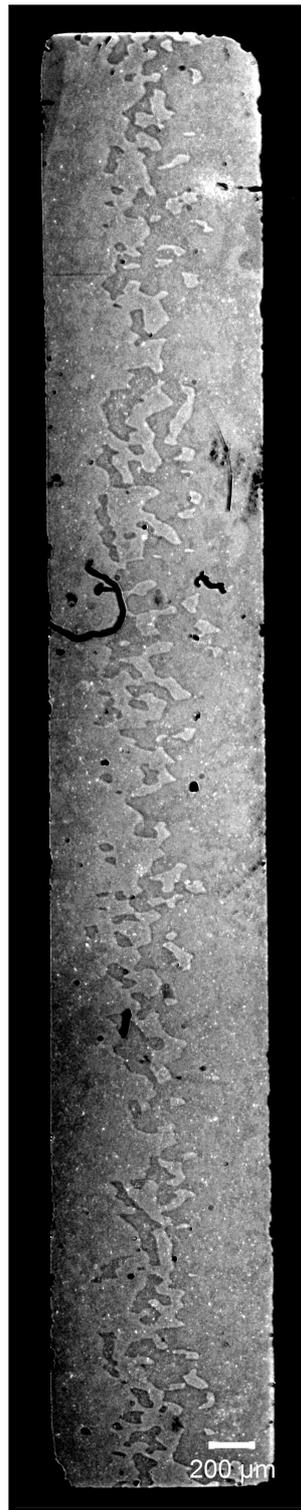


Abb. G.6.: MFM-Phasenbild (oben) und PFM-LIV-X-Bild (unten) derselben Stelle eines $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ -Kompositmaterials, die ferroelektrischen BaTiO_3 -Körner sind im PFM-Signal zu erkennen und die ferromagnetischen CoFe_2O_4 -Körner weisen im MFM-Signal einen Phasenkontrast auf.



*Abb. G.7.: Lichtmikroskopische Aufnahme des lateralen PFM-Testobjekts von E. Soergel, die Domänenstruktur wurde durch leichte Defokussierung und schrägen Lichteinfall im LEICA **Ma-**kroskop M420 der Fachgruppe „Allgemeine Werkstoffwissenschaften“ sichtbar gemacht, mehrere Bilder wurden zusammengesetzt.*

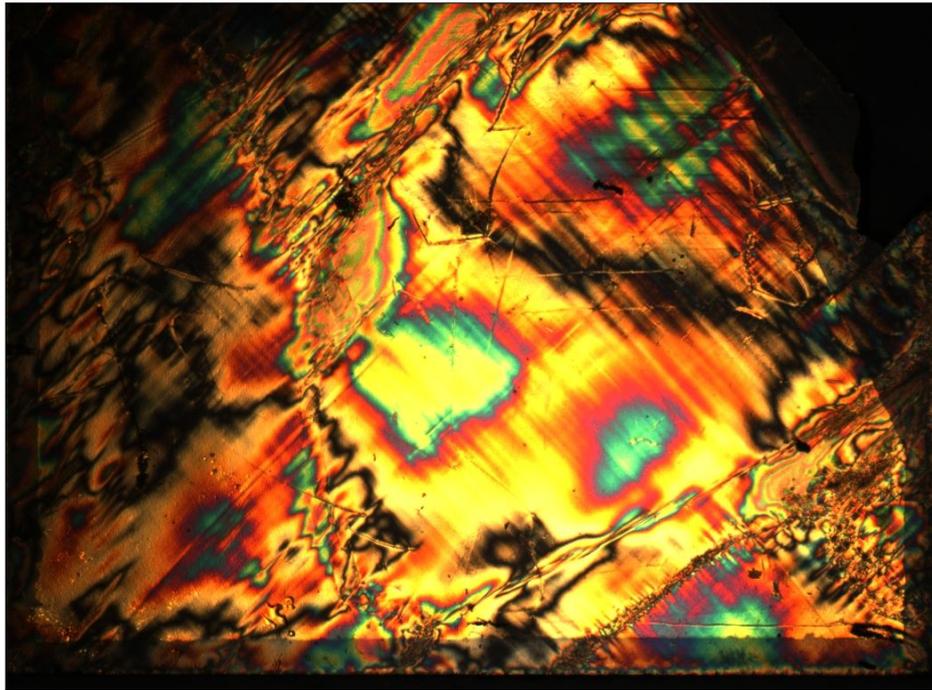
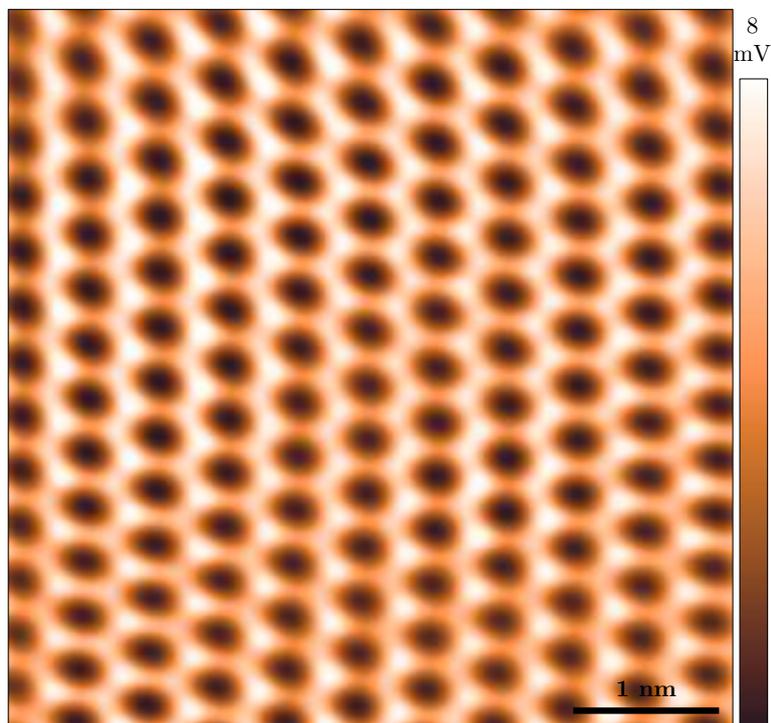


Abb. G.8.: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines PMN-PT-Substrats.



*Abb. G.9.: Hochaufgelöstes AFM-Deflection-Bild einer Glimmeroberfläche, auf dem die atomare Periodizität des Gitters abgebildet ist. Das Bild wurde zu Testzwecken zum Ende der Masterarbeit in Zusammenarbeit mit M. Fischer im Kontakt-Modus am **Multimode** aufgenommen.*

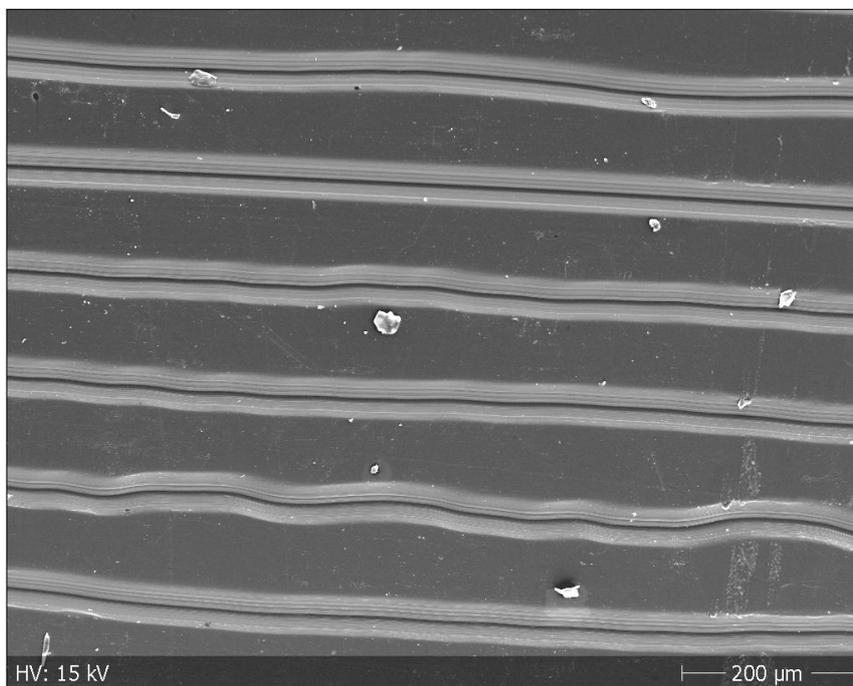
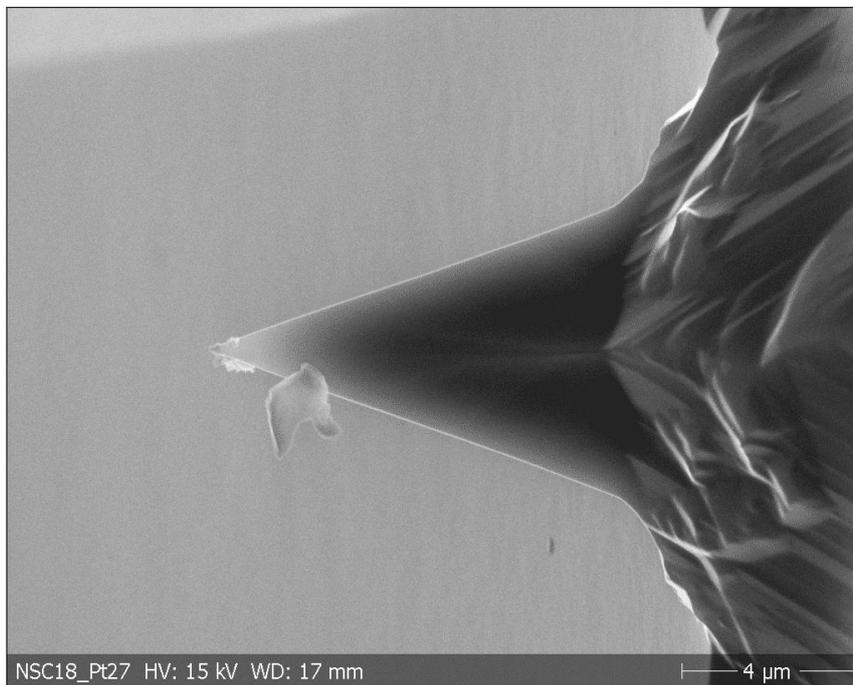


Abb. G.10.: REM-Aufnahmen einer verschmutzten AFM-Messspitze sowie eines Schallplattenausschnitts mit Chanson-Musik.

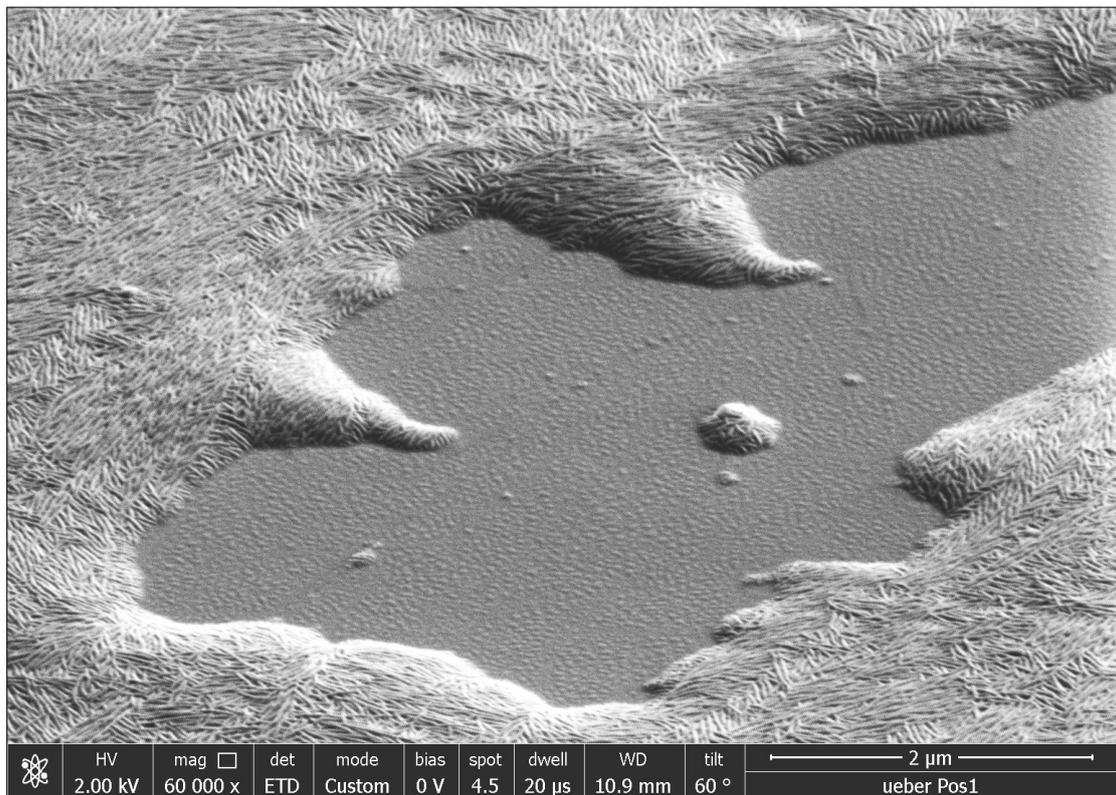


Abb. G.11.: REM-Aufnahme (60° gekippt) einer nicht geschlossenen P[VDF-TrFE]-Schicht, auf der das Substrat ähnlich eines Sees sichtbar wird (aufgenommen durch F. Syrowatka).

Literaturverzeichnis

- [1] J. F. Scott. „Applications of Modern Ferroelectrics“. *Science* **315** (2007), 954. DOI: 10.1126/science.1129564.
- [2] M. A. Marcus. „Ferroelectric polymers and their applications“. *Ferroelectrics* **40** (1982), 29. DOI: 10.1080/00150198208210593.
- [3] S. B. Lang und S. Muensit. „Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers“. *Appl. Phys. A* **85** (2006), 125. DOI: 10.1007/s00339-006-3688-8.
- [4] T. Wang, M. Farajollahi, Y. S. Choi et al. „Electroactive polymers for sensing“. *Interface Focus* **6** (2016), 20160026. DOI: 10.1098/rsfs.2016.0026.
- [5] R. Kepler und R. Anderson. „Ferroelectric polymers“. *Adv. Phys.* **41** (1992), 1. DOI: 10.1080/00018739200101463.
- [6] K. Tashiro und M. Kobayashi. „Structural study of the ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers: 4. Poling effect on structure and phase transition“. *Polymer* **27** (1986), 667. DOI: 10.1016/0032-3861(86)90122-9.
- [7] T. Furukawa. „Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers“. *Phase Transitions* **18** (1989), 143. DOI: 10.1080/01411598908206863.
- [8] F. J. B. Calleja, A. G. Arche, T. A. Ezquerra et al. „Structure and properties of ferroelectric copolymers of poly(vinylidene fluoride)“. In: *Structure in Polymers with Special Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 1993, 1. DOI: 10.1007/3-540-56579-5_1.
- [9] Z. Hu, M. Tian, B. Nysten et al. „Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories“. *Nat. Mater.* **8** (2008), 62. DOI: 10.1038/nmat2339.
- [10] T. Furukawa und G. Johnson. „Measurements of ferroelectric switching characteristics in polyvinylidene fluoride“. *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981), 1027. DOI: 10.1063/1.92232.
- [11] T. Furukawa, K. Nakajima, T. Koizumi et al. „Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987), 1039. DOI: 10.1143/JJAP.26.1039.
- [12] V. S. Bystrov, E. V. Paramonova, A. V. Bystrova et al. „Analysis of The Computational and Experimental Studies of the Polarization Switching in the PVDF and P(VDF-TrFE) Ferroelectric Films at the Nanoscale“. *Math. Biol. Bioinf.* **10** (2015), 372. DOI: 10.17537/2015.10.372.
- [13] P. Güthner und K. Dransfeld. „Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992), 1137. DOI: 10.1063/1.107693.
- [14] Y.-Y. Choi, J. Hong, S. Hong et al. „Nanoscale piezoresponse of 70 nm poly(vinylidene fluoride-trifluoro-ethylene) films annealed at different temperatures“. *Phys. Status Solidi RRL* **4** (2010), 94. DOI: 10.1002/pssr.201004009.

- [15] P. Sharma, T. J. Reece, S. Ducharme et al. „High-Resolution Studies of Domain Switching Behavior in Nanostructured Ferroelectric Polymers“. *Nano Lett.* **11** (2011), 1970. DOI: 10.1021/nl200221z.
- [16] M. Park, Y.-Y. Choi, J. Kim et al. „The piezoresponse force microscopy investigation of self-polarization alignment in poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) ultrathin films“. *Soft Matter* **8** (2012), 1064. DOI: 10.1039/c1sm05950e.
- [17] Y.-Y. Choi, P. Sharma, C. Phatak et al. „Enhancement of Local Piezoresponse in Polymer Ferroelectrics via Nanoscale Control of Microstructure“. *ACS Nano* **9** (2015). PMID: 25646972, 1809. DOI: 10.1021/nn5067232.
- [18] Y. Calahorra, R. A. Whiter, Q. Jing et al. „Localized electromechanical interactions in ferroelectric P(VDF-TrFE) nanowires investigated by scanning probe microscopy“. *APL Mater.* **4** (2016), 116106. DOI: 10.1063/1.4967752.
- [19] Y. J. Park, S. J. Kang, Y. Shin et al. „Non-volatile memory characteristics of epitaxially grown PVDF-TrFE thin films and their printed micropattern application“. *Curr. Appl Phys.* **11** (2011), e30. DOI: 10.1016/j.cap.2010.11.119.
- [20] K. L. Kim, W. Lee, S. K. Hwang et al. „Epitaxial Growth of Thin Ferroelectric Polymer Films on Graphene Layer for Fully Transparent and Flexible Nonvolatile Memory“. *Nano Lett.* **16** (2015), 334. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03882.
- [21] Z. Fu, W. Xia, W. Chen et al. „Improved Thermal Stability of Ferroelectric Phase in Epitaxially Grown P(VDF-TrFE) Thin Films“. *Macromolecules* **49** (2016), 3818. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00532.
- [22] A.-K. Löhmann. „Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Schmelztemperatur dünner Polyethylenfilme auf Graphit“. Diplomarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010.
- [23] A.-K. Löhmann, T. Henze und T. Thurn-Albrecht. „Direct observation of prefreezing at the interface melt–solid in polymer crystallization“. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** (2014), 17368. DOI: 10.1073/pnas.1408492111.
- [24] N. Balke, S. Choudhury, S. Jesse et al. „Deterministic control of ferroelastic switching in multiferroic materials“. *Nat. Nanotechnol.* **4** (2009), 868. DOI: 10.1038/nnano.2009.293.
- [25] **R. Roth**, M. Koch, J. Schaab et al. „Aligning in-plane polarization multiplies piezoresponse in P(VDF-TrFE) films on graphite“. *New J. Phys.* **20** (2018), 103044. DOI: 10.1088/1367-2630/aae8b6.
- [26] N. Shingne. „Morphology and Crystal Orientation of Ferroelectric P(VDF-ran-TrFE) Nanostructures in Porous Aluminium Oxide“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010. DOI: 10.25673/495.
- [27] M. Koch. „Untersuchungen zur Kristallisation von ferroelektrischem P[VDF-TrFE] in dünnen Filmen; teilkristalline Struktur und Einfluss des Substrats“. Bachelorarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2015.
- [28] A. J. Lovinger. „Ferroelectric Polymers“. *Science* **220** (1983), 1115. DOI: 10.1126/science.220.4602.1115.
- [29] E. Fukada. „History and recent progress in piezoelectric polymers“. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **47** (2000), 1277. DOI: 10.1109/58.883516.

- [30] W. Xia und Z. Zhang. „PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials“. *IET Nanodielectr.* **1** (2018), 17. DOI: 10.1049/iet-nde.2018.0001.
- [31] T. T. Wang, J. M. Herbert und A. M. Glass. *The Applications of ferroelectric polymers*. Blackie Glasgow, 1988.
- [32] H. S. Nalwa. *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications*. Plastics Engineering. Marcel Dekker Inc. New York Basel, 1995.
- [33] J. Valasek. „Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt“. *Phys. Rev.* **17** (1921), 475. DOI: 10.1103/physrev.17.475.
- [34] A. S. Sonin und B. A. Strukow. *Einführung in die Ferroelektrizität*. Hrsg. von G. Schmidt. Akademie-Verlag Berlin, 1974. DOI: 10.1007/978-3-663-20208-0.
- [35] M. E. Lines und A. M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford University Press Oxford, 1977.
- [36] K. Rabe, C. Ahn und J. Triscone. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Topics in Applied Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [37] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng et al. „Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications“. *J. Appl. Phys.* **100** (2006), 051606. DOI: 10.1063/1.2336999.
- [38] R. E. Newnham. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press Oxford, 2005.
- [39] E. Soergel. „Piezoresponse force microscopy (PFM)“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011), 464003. DOI: 10.1088/0022-3727/44/46/464003.
- [40] J. Curie und P. Curie. „Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées“. *Bulletin de la Société minéralogique de France* **3** (1880), 90. DOI: 10.3406/bulmi.1880.1564.
- [41] R. Bechmann. „Elastic and Piezoelectric Constants of Alpha-Quartz“. *Phys. Rev.* **110** (1958), 1060. DOI: 10.1103/physrev.110.1060.
- [42] J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke. *Polymer Handbook*. Hrsg. von A. Abe und D. R. Bloch. 4. Aufl. John Wiley und Sons New York, 1999.
- [43] D. C. Bassett. *Developments in crystalline polymers*. Bd. 1. page 195. Applied Science Publishers Ltd. London New Jersey, 1982. DOI: 10.1007/978-94-009-7343-5.
- [44] A. J. Lovinger, D. D. Davis, R. E. Cais et al. „On the Curie temperature of poly(vinylidene fluoride)“. *Macromolecules* **19** (1986), 1491. DOI: 10.1021/ma00159a036.
- [45] R. Roth. „Untersuchung des mikromechanischen Deformationsverhaltens von Polyethylenmaterialien mit nanoskopischen Oberflächenabbildungsverfahren“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012.
- [46] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani et al. „Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride)“. *Polym. J.* **3** (1972), 600. DOI: 10.1295/polymj.3.600.
- [47] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. DOI: 10.1007/978-3-540-68411-4.

- [48] A. Peacock. *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. Plastics Engineering. Marcel Dekker Inc. New York Basel, 2000.
- [49] F. C. Frank und M. Tosi. „On the theory of polymer crystallization“. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **263** (1961), 323. DOI: 10.1098/rspa.1961.0163.
- [50] G. R. Strobl, T. Engelke, H. Meier et al. „Zum Mechanismus der Polymerkristallisation“. *Colloid Polym. Sci.* **260** (1982), 394. DOI: 10.1007/bf01448145.
- [51] G. Reiter und G. R. Strobl. *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. DOI: 10.1007/3-540-47307-6.
- [52] G. W. Ehrenstein. *Polymerwerkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*. Carl Hanser München Wien, 1999.
- [53] M. Koch. „Umbau und Einrichtung der Mikrofokusanlage für Röntgenstreuung in Reflexionsgeometrie an dünnen Filmen sowie erste Messungen an dünnen P[VDF-co-TrFE]-Filmen“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2018.
- [54] M. Fischer. „Untersuchung der Morphologie von Miniaturprüfkörpern aus Polyethylenmaterialien im Oberflächennahbereich mit nanoskopischen Abbildungsverfahren“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012.
- [55] L. Xue. „Ferroelectric PVDF-based polymer thin films and nanostructures“. Dissertation. National University of Singapore, 2012.
- [56] J. B. Lando, H. G. Olf und A. Peterlin. „Nuclear magnetic resonance and x-ray determination of the structure of poly(vinylidene fluoride)“. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **4** (1966), 941. DOI: 10.1002/pol.1966.150040420.
- [57] E. Bellet-Amalric und J. Legrand. „Crystalline structures and phase transition of the ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymers, a neutron diffraction study“. *Eur. Phys. J. B* **3** (1998), 225. DOI: 10.1007/s100510050307.
- [58] S. Weinhold, M. H. Litt und J. B. Lando. „The Crystal Structure of the γ Phase of Poly(vinylidene fluoride)“. *Macromolecules* **13** (1980), 1178. DOI: 10.1021/ma60077a029.
- [59] H. Xu, G. Shanthi, V. Bharti et al. „Structural, Conformational, and Polarization Changes of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer Induced by High-Energy Electron Irradiation“. *Macromolecules* **33** (2000), 4125. DOI: 10.1021/ma9919561.
- [60] T. Band, T. Mälzer, S. Wickert et al. „Three different mechanisms in self-discharge behaviour of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) for dielectric energy storage“. *J. Phys. Energy* **1** (2019), 025001. DOI: 10.1088/2515-7655/ab0c50.
- [61] R. Cai, B. Nysten, Z. Hu et al. „Local polarization switching in stressed ferroelectric polymers“. *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017), 202901. DOI: 10.1063/1.4983609.
- [62] H. Kawai. „The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **8** (1969), 975. DOI: 10.1143/JJAP.8.975.
- [63] E. W. Aslaksen. „Theory of the Spontaneous Polarization and the Pyroelectric Coefficient of Linear Chain Polymers“. *J. Chem. Phys.* **57** (1972), 2358. DOI: 10.1063/1.1678594.
- [64] M. Tamura, K. Ogasawara, N. Ono et al. „Piezoelectricity in uniaxially stretched poly(vinylidene fluoride)“. *J. Appl. Phys.* **45** (1974), 3768. DOI: 10.1063/1.1663857.

- [65] M. Tamura, S. Hagiwara, S. Matsumoto et al. „Some aspects of piezoelectricity and pyroelectricity in uniaxially stretched poly(vinylidene fluoride)“. *J. Appl. Phys.* **48** (1977), 513. DOI: 10.1063/1.323695.
- [66] R. G. Kepler und R. A. Anderson. „Ferroelectricity in polyvinylidene fluoride“. *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 1232. DOI: 10.1063/1.325011.
- [67] M. G. Broadhurst, G. T. Davis, J. E. McKinney et al. „Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride—A model“. *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 4992. DOI: 10.1063/1.324445.
- [68] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli und J. Bernholc. „*Ab Initio* Studies of Polarization and Piezoelectricity in Vinylidene Fluoride and BN-Based Polymers“. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 115504. DOI: 10.1103/physrevlett.92.115504.
- [69] N. Tsutsumi und M. Otsuji. „Crystalline structures, surface morphology, and ferroelectric response in ultrathin film of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer“. *J. Appl. Phys.* **102** (2007), 104101. DOI: 10.1063/1.2815636.
- [70] N. Tsutsumi, S. Yoda und W. Sakai. „Infrared spectra and ferroelectricity of ultrathin films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer“. *Polym. Int.* **56** (2007), 1254. DOI: 10.1002/pi.2268.
- [71] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada et al. „Ferroelectric Behavior in the Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980), L109. DOI: 10.1143/JJAP.19.L109.
- [72] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli und J. Bernholc. „Collective polarization effects in β -polyvinylidene fluoride and its copolymers with tri- and tetrafluoroethylene“. *Phys. Rev. B* **72** (2005), 115210. DOI: 10.1103/physrevb.72.115210.
- [73] G. M. Sessler. „Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride“. *J. Acoust. Soc. Am.* **70** (1981), 1596. DOI: 10.1121/1.387225.
- [74] H. Ohigashi, K. Omote, H. Abe et al. „Chain Motions in the Paraelectric Phase in Single Crystalline Films of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymer P(VDF/TrFE)“. *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999), 1824. DOI: 10.1143/jpsj.68.1824.
- [75] E. L. Nix und I. M. Ward. „The measurement of the shear piezoelectric coefficients of polyvinylidene fluoride“. *Ferroelectrics* **67** (1986), 137. DOI: 10.1080/00150198608245016.
- [76] T. Furukawa, M. Date, M. Ohuchi et al. „Ferroelectric switching characteristics in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene“. *J. Appl. Phys.* **56** (1984), 1481. DOI: 10.1063/1.334102.
- [77] K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro et al. „Calculation of Elastic and Piezoelectric Constants of Polymer Crystals by a Point Charge Model: Application to Poly(vinylidene fluoride) Form I“. *Macromolecules* **13** (1980), 691. DOI: 10.1021/ma60075a040.
- [78] V. S. Bystrov, E. V. Paramonova, I. K. Bdikin et al. „Molecular modeling of the piezoelectric effect in the ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride) (PVDF)“. *J. Mol. Model.* **19** (2013), 3591. DOI: 10.1007/s00894-013-1891-z.

- [79] V. S. Bystrov, I. K. Bdikin, D. A. Kiselev et al. „Nanoscale polarization patterning of ferroelectric Langmuir–Blodgett P(VDF-TrFE) films“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007), 4571. DOI: 10.1088/0022-3727/40/15/030.
- [80] H. Dvey-Aharon, T. J. Sluckin, P. L. Taylor et al. „Kink propagation as a model for poling in poly(vinylidene fluoride)“. *Phys. Rev. B* **21** (1980), 3700. DOI: 10.1103/physrevb.21.3700.
- [81] K. Kimura und H. Ohigashi. „Polarization Behavior in Vinylidene Fluoride- Trifluoroethylene Copolymer Thin Films“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986), 383. DOI: 10.1143/jjap.25.383.
- [82] C. Janetzki. „Untersuchung der Bewegung von ferroelektrischen Domänenwänden auf P(VDF-TrFE) Einzellamellen mithilfe der piezoelektrischen Kraftmikroskopie“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2018.
- [83] A. Odajima, T. T. Wang und Y. Takase. „An explanation of switching characteristics in polymer ferroelectrics by a nucleation and growth theory“. *Ferroelectrics* **62** (1985), 39. DOI: 10.1080/00150198508017916.
- [84] T. Tybell, P. Paruch, T. Giamarchi et al. „Domain Wall Creep in Epitaxial Ferroelectric $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ Thin Films“. *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 097601. DOI: 10.1103/physrevlett.89.097601.
- [85] W. J. Merz. „Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric Ba-TiO₃ Single Crystals“. *Phys. Rev.* **95** (1954), 690. DOI: 10.1103/physrev.95.690.
- [86] T. Furukawa, H. Matsuzaki, M. Shiina et al. „Nanosecond Switching in Thin Films of Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymers“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985), L661. DOI: 10.1143/JJAP.24.L661.
- [87] P. Buchman. „Pyroelectric and switching properties of polyvinylidene fluoride film“. *Ferroelectrics* **5** (1973), 39. DOI: 10.1080/00150197308235777.
- [88] E. J. Guo, **R. Roth**, A. Herklotz et al. „Ferroelectric 180° Domain Wall Motion Controlled by Biaxial Strain“. *Adv. Mater.* **27** (2015), 1615. DOI: 10.1002/adma.201405205.
- [89] Y. Kim, W. Kim, H. Choi et al. „Nanoscale domain growth dynamics of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) thin films“. *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010), 012908. DOI: 10.1063/1.3290247.
- [90] P. Zubko, G. Catalan und A. K. Tagantsev. „Flexoelectric Effect in Solids“. *Annu. Rev. Mater. Res.* **43** (2013), 387. DOI: 10.1146/annurev-matsci-071312-121634.
- [91] E. Fukada, G. M. Sessler, J. E. West et al. „Bending piezoelectricity in monomorph polymer films“. *J. Appl. Phys.* **62** (1987), 3643. DOI: 10.1063/1.339243.
- [92] S. Baskaran, N. Ramachandran, X. He et al. „Giant flexoelectricity in polyvinylidene fluoride films“. *Phys. Lett. A* **375** (2011), 2082. DOI: 10.1016/j.physleta.2011.04.011.
- [93] S. Poddar und S. Ducharme. „Measurement of the flexoelectric response in ferroelectric and relaxor polymer thin films“. *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013), 202901. DOI: 10.1063/1.4829622.
- [94] E. K. Salje. „Ferroelastic Materials“. *Annu. Rev. Mater. Res.* **42** (2012), 265. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070511-155022.

- [95] K. Lee und S. Baik. „FERROELASTIC DOMAIN STRUCTURE AND SWITCHING IN EPITAXIAL FERROELECTRIC THIN FILMS“. *Annu. Rev. Mater. Res.* **36** (2006), 81. DOI: 10.1146/annurev.matsci.36.090804.094613.
- [96] D. M. Gookin, E. W. Jacobs und J. C. Hicks. „Correlation of ferroelectric hysteresis with 33 ferroelastic hysteresis in polyvinylidene fluoride“. *Ferroelectrics* **57** (1984), 89. DOI: 10.1080/00150198408012755.
- [97] T. Furukawa. „Recent advances in ferroelectric polymers“. *Ferroelectrics* **104** (1990), 229. DOI: 10.1080/00150199008223826.
- [98] W. Wang, Y. Sun, Y. Zhao et al. „Quantitative measurements of shear displacement using atomic force microscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **108** (2016), 122901. DOI: 10.1063/1.4944799.
- [99] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. „Atomic Force Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986), 930. DOI: 10.1103/physrevlett.56.930.
- [100] G. Binnig und H. Rohrer. „Scanning tunneling microscopy“. *Surf. Sci.* **126** (1983), 236. DOI: 10.1016/0039-6028(83)90716-1.
- [101] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll et al. „Atomic Resolution with Atomic Force Microscope“. *Europhys. Lett.* **3** (1987), 1281. DOI: 10.1209/0295-5075/3/12/006.
- [102] Y. Martin, D. W. Abraham und H. K. Wickramasinghe. „High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988), 1103. DOI: 10.1063/1.99224.
- [103] G. Leatherman, E. N. Durantini, D. Gust et al. „Carotene as a Molecular Wire: Conducting Atomic Force Microscopy“. *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 4006. DOI: 10.1021/jp9831278.
- [104] J. J. Sàenz, N. García, P. Grütter et al. „Observation of magnetic forces by the atomic force microscope“. *J. Appl. Phys.* **62** (1987), 4293. DOI: 10.1063/1.339105.
- [105] T. Ito, S. Ibrahim und I. Grabowska. „Chemical-force microscopy for materials characterization“. *Trends Anal. Chem.* **29** (2010), 225. DOI: 10.1016/j.trac.2009.12.008.
- [106] P. Maivald, H. J. Butt, S. A. C. Gould et al. „Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope“. *Nanotechnology* **2** (1991), 103. DOI: 10.1088/0957-4484/2/2/004.
- [107] B. Pittenger, N. Erina und C. Su. „Mechanical Property Mapping at the Nanoscale Using PeakForce QNM Scanning Probe Technique“. In: *Nanomechanical Analysis of High Performance Materials*. Hrsg. von A. Tiwari. Springer Netherlands Dordrecht, 2014. DOI: 10.1007/978-94-007-6919-9_2.
- [108] G. H. Michler. *Electron Microscopy of Polymers*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-36351-1.
- [109] H. Schönherr und G. J. Vancso. *Scanning Force Microscopy of Polymers*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-01231-0.
- [110] B. Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2015. DOI: 10.1007/978-3-662-45240-0.

- [111] B. Bhushan und O. Marti. „Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes“. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Hrsg. von B. Bhushan. 3. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [112] D. Sarid. *Scanning Force Microscopy: With Applications to Electric, Magnetic, and Atomic Forces*. Oxford University Press Oxford, 1994.
- [113] S. N. Magonov. „Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers“. In: *Encyclopedia of analytical chemistry*. Hrsg. von R. A. Meyers. John Wiley und Sons New York, 2000. DOI: 10.1002/9780470027318.a2003.
- [114] T. Göddenhenrich, H. Lemke, U. Hartmann et al. „Force microscope with capacitive displacement detection“. *J. Vac. Sci. Technol., A* **8** (1990), 383. DOI: 10.1116/1.576401.
- [115] F. J. Giessibl. „High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork“. *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998), 3956. DOI: 10.1063/1.122948.
- [116] G. Meyer und N. M. Amer. „Novel optical approach to atomic force microscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988), 1045. DOI: 10.1063/1.100061.
- [117] D. Nečas und P. Klapetek. „Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis“. *Cent. Eur. J. Phys.* **10** (2012), 181. DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2.
- [118] J. Hafner, E. Chen, R. Lal et al. „General and Special Probes in Scanning Microscopies“. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Hrsg. von B. Bhushan. 3. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [119] F. L. Leite, C. C. Bueno, A. L. D. R’oz et al. „Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy“. *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012), 12773. DOI: 10.3390/ijms131012773.
- [120] L. Delineau. „Dynamik der Spitze-Probe Wechselwirkung bei der Rasterkraftmikroskopie an Elastomeren“. Dissertation. Alber-Ludwigs-Universität Freiburg, 2001.
- [121] E. Meyer, R. Lüthi, L. Howald et al. „Friction Force Microscopy“. In: *Forces in Scanning Probe Methods*. Hrsg. von H. J. Güntherodt, D. Anselmetti und E. Meyer. Springer Netherlands Dordrecht, 1995. DOI: 10.1007/978-94-011-0049-6_25.
- [122] M. Munz. „Force calibration in lateral force microscopy: a review of the experimental methods“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010), 063001. DOI: 10.1088/0022-3727/43/6/063001.
- [123] C. P. Green, H. Lioe, J. P. Cleveland et al. „Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers“. *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004), 1988. DOI: 10.1063/1.1753100.
- [124] J. L. Hutter und J. Bechhoefer. „Calibration of atomic-force microscope tips“. *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993), 1868. DOI: 10.1063/1.1143970.
- [125] D. A. Walters, J. P. Cleveland, N. H. Thomson et al. „Short cantilevers for atomic force microscopy“. *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996), 3583. DOI: 10.1063/1.1147177.
- [126] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller et al. „Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy“. *Surf. Sci. Lett.* **290** (1993), L688. DOI: 10.1016/0167-2584(93)90906-y.

- [127] A. Schirmeisen, B. Anczykowski, H. Hölscher et al. „Dynamic Modes of Atomic Force Microscopy“. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Hrsg. von B. Bhushan. 3. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-02525-9_26.
- [128] T. Henze. „Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an dünnen epitaktisch kristallisierten Filmen des Polyethylens“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010. DOI: 10.25673/556.
- [129] K. Schröter, A. Petzold, T. Henze et al. „Quantitative Analysis of Scanning Force Microscopy Data Using Harmonic Models“. *Macromolecules* **42** (2009), 1114. DOI: 10.1021/ma8024464.
- [130] T. Henze, K. Schröter und T. Thurn-Albrecht. „Investigation of the different stable states of the cantilever oscillation in an atomic force microscope“. *Nanotechnology* **23** (2012), 245702. DOI: 10.1088/0957-4484/23/24/245702.
- [131] Stanford Research Systems. *MODEL SR830 DSP Lock-In Amplifier*. Manual - Revision 2.5. 2011.
- [132] B. V. Derjaguin, V. M. Muller und Y. P. Toporov. „Effect of contact deformations on the adhesion of particles“. *J. Colloid Interface Sci.* **53** (1975), 314. DOI: 10.1016/0021-9797(75)90018-1.
- [133] A.-K. Flieger. „Grenzflächeninduzierte Kristallisation von Polymeren durch Prefreezing“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2017. DOI: 10.25673/2093.
- [134] M. Rosenthal. „Optimierung von TappingMode- Untersuchungen am Rasterkraftmikroskop (TMAFM) für Proben aus HDPE, Ethylen-Okten-Copolymeren und deren Blends“. Studienarbeit in der Fachgruppe Werkstoffwissenschaften. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [135] M. Fischer und **R. Roth**. „Untersuchung von Deformationsstrukturen in Polymerblends mittels Rasterkraftmikroskopie“. Orientierungspraktikum in der Fachgruppe Allgemeine Werkstoffwissenschaften. Martin-Luther-Universität Halle- Wittenberg, 2011.
- [136] R. Godehardt, W. Lebek, R. Adhikari et al. „Optimum topographical and morphological information in AFM tapping mode investigation of multicomponent polyethylene“. *Eur. Polym. J.* **40** (2004), 917. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.01.034.
- [137] B. Pittenger, N. Erina und C. Su. „Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM“. Application Note Nr. 128. Bruker Nano Surfaces Division, 2012.
- [138] S. B. Kaemmer. *Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology*. Application Note 133, Bruker Nano Surfaces Division. 2011.
- [139] V. Kelley - Bruker Corporation. *PeakForce QNM User Guide*. Manual - Revision F. 2011.
- [140] S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse et al. „Nanoscale Electromechanics of Ferroelectric and Biological Systems: A New Dimension in Scanning Probe Microscopy“. *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** (2007), 189. DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084323.
- [141] M. Lilienblum. „Ferroelectric order in multiferroic hexagonal manganites“. Dissertation. ETH Zürich, 2016.

- [142] A. Gruverman, M. Alexe und D. Meier. „Piezoresponse force microscopy and nanoferroic phenomena“. *Nat. Commun.* **10** (2019), 1661. DOI: 10.1038/s41467-019-09650-8.
- [143] S. Jesse, A. P. Baddorf und S. V. Kalinin. „Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy“. *Nanotechnology* **17** (2006), 1615. DOI: 10.1088/0957-4484/17/6/014.
- [144] S. Hong, J. Woo, H. Shin et al. „Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope“. *J. Appl. Phys.* **89** (2001), 1377. DOI: 10.1063/1.1331654.
- [145] T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel. „Contrast mechanisms for the detection of ferroelectric domains with scanning force microscopy“. *New J. Phys.* **11** (2009), 033029. DOI: 10.1088/1367-2630/11/3/033029.
- [146] D. Denning, J. Guyonnet und B. J. Rodriguez. „Applications of piezoresponse force microscopy in materials research: from inorganic ferroelectrics to biopiezoelectrics and beyond“. *Int. Mater. Rev.* **61** (2016), 46. DOI: 10.1179/1743280415y.0000000013.
- [147] A. Gruverman. „Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films“. *J. Vac. Sci. Technol., B* **14** (1996), 602. DOI: 10.1116/1.589143.
- [148] P. Lehnen, J. Dec und W. Kleemann. „Ferroelectric domain structures of PbTiO₃ studied by scanning force microscopy“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000), 1932. DOI: 10.1088/0022-3727/33/15/324.
- [149] T. Jungk. „Untersuchung der Abbildungsmechanismen ferroelektrischer Domänen mit dem Rasterkraftmikroskop“. Dissertation. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2006.
- [150] S. Hong. „Polarization Switching and Fatigue of Ferroelectric Thin Films Studied By PFM“. In: *Nanoscale Phenomena in Ferroelectric Thin Films*. Hrsg. von S. Hong. Springer Science+Business New York, 2004. DOI: 10.1007/978-1-4419-9044-0_5.
- [151] L. M. Eng, H.-J. Güntherodt, G. A. Schneider et al. „Nanoscale reconstruction of surface crystallography from three-dimensional polarization distribution in ferroelectric barium–titanate ceramics“. *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999), 233. DOI: 10.1063/1.123266.
- [152] F. Peter, A. Rüdiger und R. Waser. „Mechanical crosstalk between vertical and lateral piezoresponse force microscopy“. *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006), 036103. DOI: 10.1063/1.2176081.
- [153] Á. Hoffmann, T. Jungk und E. Soergel. „Cross-talk correction in atomic force microscopy“. *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007), 016101. DOI: 10.1063/1.2424448.
- [154] U. Rabe, K. Janser und W. Arnold. „Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment“. *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996), 3281. DOI: 10.1063/1.1147409.
- [155] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse et al. „Contact resonances in voltage-modulated force microscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003), 338. DOI: 10.1063/1.1592307.
- [156] C. Harnagea, A. Pignolet, M. Alexe et al. „Higher-order electromechanical response of thin films by contact resonance piezoresponse force microscopy“. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **53** (2006), 2309. DOI: 10.1109/tuffc.2006.179.
- [157] U. Rabe, S. Amelio, E. Kester et al. „Quantitative determination of contact stiffness using atomic force acoustic microscopy“. *Ultrasonics* **38** (2000), 430. DOI: 10.1016/S0041-624X(99)00207-3.

- [158] B. J. Rodriguez, S. Jesse, S. V. Kalinin et al. „Nanoscale polarization manipulation and imaging of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films“. *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007), 122904. DOI: 10.1063/1.2715102.
- [159] B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin et al. „Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy“. *Nanotechnology* **18** (2007), 475504. DOI: 10.1088/0957-4484/18/47/475504.
- [160] R. Proksch und S. Kalinin. *Piezoresponse Force Microscopy with Asylum Research AFMs*. Application Note 10, Asylum Research.
- [161] S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse et al. „Vector Piezoresponse Force Microscopy“. *Microsc. Microanal.* **12** (2006), 206. DOI: 10.1017/s1431927606060156.
- [162] L. M. Eng. „Nanoscale domain engineering and characterization of ferroelectric domains“. *Nanotechnology* **10** (1999), 405. DOI: 10.1088/0957-4484/10/4/308.
- [163] S. Jesse, H. N. Lee und S. V. Kalinin. „Quantitative mapping of switching behavior in piezoresponse force microscopy“. *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006), 073702. DOI: 10.1063/1.2214699.
- [164] S. Jesse, B. J. Rodriguez, S. Choudhury et al. „Direct imaging of the spatial and energy distribution of nucleation centres in ferroelectric materials“. *Nat. Mater.* **7** (2008), 209. DOI: 10.1038/nmat2114.
- [165] **R. Roth**, E. J. Guo, M. Rafique et al. „Field-Polarity-Dependent Domain Growth in Epitaxial BaTiO₃ Films“. *Phys. Status Solidi B* **255** (2018), 1700486. DOI: 10.1002/pssb.201700486.
- [166] A. Labuda und R. Proksch. „Quantitative measurements of electromechanical response with a combined optical beam and interferometric atomic force microscope“. *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015), 253103. DOI: 10.1063/1.4922210.
- [167] R. Proksch. „In-situ piezoresponse force microscopy cantilever mode shape profiling“. *J. Appl. Phys.* **118** (2015), 072011. DOI: 10.1063/1.4927809.
- [168] R. K. Vasudevan, N. Balke, P. Maksymovych et al. „Ferroelectric or non-ferroelectric: Why so many materials exhibit “ferroelectricity” on the nanoscale“. *Appl. Phys. Rev.* **4** (2017), 021302. DOI: 10.1063/1.4979015.
- [169] N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse et al. „Differentiating Ferroelectric and Nonferroelectric Electromechanical Effects with Scanning Probe Microscopy“. *ACS Nano* **9** (2015), 6484. DOI: 10.1021/acs.nano.5b02227.
- [170] A. S. Borowiak, N. Baboux, D. Albertini et al. „Electromechanical response of amorphous LaAlO₃ thin film probed by scanning probe microscopies“. *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014), 012906. DOI: 10.1063/1.4889853.
- [171] I. Gaponenko, L. Gamperle, K. Herberg et al. „Low-noise humidity controller for imaging water mediated processes in atomic force microscopy“. *Rev. Sci. Instrum.* **87** (2016), 063709. DOI: 10.1063/1.4954285.
- [172] T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel. „Impact of the tip radius on the lateral resolution in piezoresponse force microscopy“. *New J. Phys.* **10** (2008), 013019. DOI: 10.1088/1367-2630/10/1/013019.

- [173] N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse et al. „Exploring Local Electrostatic Effects with Scanning Probe Microscopy: Implications for Piezoresponse Force Microscopy and Triboelectricity“. *ACS Nano* **8** (2014), 10229. DOI: 10.1021/nm505176a.
- [174] P. Girard. „Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors“. *Nanotechnology* **12** (2001), 485. DOI: 10.1088/0957-4484/12/4/321.
- [175] F. Johann, A. Hoffmann und E. Soergel. „Impact of electrostatic forces in contact-mode scanning force microscopy“. *Phys. Rev. B* **81** (2010), 094109. DOI: 10.1103/physrevb.81.094109.
- [176] C. Teichert und I. Beinik. „Conductive Atomic-Force Microscopy Investigation of Nanostructures in Microelectronics“. In: *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 2*. Hrsg. von B. Bhushan. Springer Berlin Heidelberg, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-10497-8_23.
- [177] R. K. Vasudevan, W. Wu, J. R. Guest et al. „Domain Wall Conduction and Polarization-Mediated Transport in Ferroelectrics“. *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013), 2592. DOI: 10.1002/adfm.201300085.
- [178] J. Seidel, L. W. Martin, Q. He et al. „Conduction at domain walls in oxide multiferroics“. *Nat. Mater.* **8** (2009), 229. DOI: 10.1038/nmat2373.
- [179] P. F. Schmidt. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Hrsg. von W. J. Bartz. 1. Aufl. Expert Verlag Renningen-Malmsheim, 1994.
- [180] E. Hornbogen und B. Skrotzki. *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*. 3. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2009. DOI: 10.1007/978-3-540-89946-4.
- [181] L. C. Sawyer, D. T. Grubb und G. F. Meyers. *Polymer Microscopy*. 3. Aufl. Springer Science+Business New York, 2008. DOI: 10.1007/978-0-387-72628-1.
- [182] N. Stribeck. *X-Ray Scattering of Soft Matter*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. DOI: 10.1007/978-3-540-69856-2.
- [183] C. Suryanarayana und M. G. Norton. *X-Ray Diffraction: A practical approach*. Springer Science+Business New York, 1998. DOI: 10.1007/978-1-4899-0148-4.
- [184] J. Balko. „Strukturbildung und Kristallinität von Poly(3-Hexylthiophen) im Volumen und in dünnen Filmen“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2015. DOI: 10.25673/1538.
- [185] R.-J. Roe. „X-Ray Diffraction by Polymers“. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley und Sons New York, 2015. DOI: 10.1002/0471440264.pst635.
- [186] P. Müller-Buschbaum. „Grazing incidence small-angle X-ray scattering: an advanced scattering technique for the investigation of nanostructured polymer films“. *Anal. Bioanal. Chem.* **376** (2003), 3. DOI: 10.1007/s00216-003-1869-2.
- [187] G. K. Gupta. „Structural Investigations on Semiconducting Donor-Acceptor Block Copolymers and Related Model Systems for Organic Photovoltaics“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014. DOI: 10.25673/1106.
- [188] H. Gong, X. Zhang, Y. Zhang et al. „Chemical composition characterization of poly(vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene)-based copolymers with F–H decoupled ¹H NMR“. *RSC Adv.* **6** (2016), 75880. DOI: 10.1039/c6ra11757k.

- [189] R. A. Whiter, V. Narayan und S. Kar-Narayan. „A Scalable Nanogenerator Based on Self-Poled Piezoelectric Polymer Nanowires with High Energy Conversion Efficiency“. *Adv. Energy Mater.* **4** (2014), 1400519. DOI: 10.1002/aenm.201400519.
- [190] P. Martins, A. Lopes und S. Lanceros-Mendez. „Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications“. *Prog. Polym. Sci.* **39** (2014), 683. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.
- [191] W. J. Merz. „Switching Time in Ferroelectric BaTiO₃ and Its Dependence on Crystal Thickness“. *J. Appl. Phys.* **27** (1956), 938. DOI: 10.1063/1.1722518.
- [192] R. Proksch. „Electrochemical strain microscopy of silica glasses“. *J. Appl. Phys.* **116** (2014), 066804. DOI: 10.1063/1.4891349.
- [193] S. Matzen, O. Nesterov, G. Rispens et al. „Super switching and control of in-plane ferroelectric nanodomains in strained thin films“. *Nat. Commun.* **5** (2014), 4415. DOI: 10.1038/ncomms5415.
- [194] A. Crassous, T. Sluka, A. K. Tagantsev et al. „Polarization charge as a reconfigurable quasi-dopant in ferroelectric thin films“. *Nat. Nanotechnol.* **10** (2015), 614. DOI: 10.1038/nnano.2015.114.
- [195] L. D. Landau und E. M. Lifshitz. „On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies“. *Phys. Z. Sowjetunion* **8** (1935), 153. DOI: 10.1016/B978-0-08-036364-6.50008-9.
- [196] K. Perzlmaier, M. Buess, C. H. Back et al. „Spin-Wave Eigenmodes of Permalloy Squares with a Closure Domain Structure“. *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 057202. DOI: 10.1103/physrevlett.94.057202.
- [197] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 5. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [198] X. Chen, X. Tang, X.-Z. Chen et al. „Nonvolatile data storage using mechanical force-induced polarization switching in ferroelectric polymer“. *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015), 042903. DOI: 10.1063/1.4906859.
- [199] H. R. Zeng, Q. R. Yin, G. R. Li et al. „Abnormal piezoresponse behavior of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30%PbTiO₃ single crystal studied by high-vacuum scanning force microscope“. *J. Cryst. Growth* **254** (2003), 432. DOI: 10.1016/s0022-0248(03)01201-6.
- [200] S. Kalinin, A. Rar und S. Jesse. „A decade of piezoresponse force microscopy: progress, challenges, and opportunities“. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **53** (2006), 2226. DOI: 10.1109/tuffc.2006.169.
- [201] T. Stifter, O. Marti und B. Bhushan. „Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy“. *Phys. Rev. B* **62** (2000), 13667. DOI: 10.1103/physrevb.62.13667.
- [202] E. J. Guo, **R. Roth**, S. Das et al. „Strain-induced improvement of retention loss in PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ films“. *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015), 072904. DOI: 10.1063/1.4913421.
- [203] D. Kim, S. Hong, D. Li et al. „A spring-type piezoelectric energy harvester“. *RSC Adv.* **3** (2013), 3194. DOI: 10.1039/c2ra22554a.
- [204] Y. Cho, J. B. Park, B.-S. Kim et al. „Enhanced energy harvesting based on surface morphology engineering of P(VDF-TrFE) film“. *Nano Energy* **16** (2015), 524. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.07.006.

- [205] A. Toprak und O. Tigli. „MEMS Scale PVDF-TrFE-Based Piezoelectric Energy Harvesters“. *J. Microelectromech. Syst.* **24** (2015), 1989. DOI: 10.1109/jmems.2015.2457782.
- [206] V. Bhavanasi, V. Kumar, K. Parida et al. „Enhanced Piezoelectric Energy Harvesting Performance of Flexible PVDF-TrFE Bilayer Films with Graphene Oxide“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2015), 521. DOI: 10.1021/acsami.5b09502.
- [207] J. Jin, F. Zhao, K. Han et al. „Multiferroic Polymer Laminate Composites Exhibiting High Magnetoelectric Response Induced by Hydrogen-Bonding Interactions“. *Adv. Funct. Mater.* **24** (2013), 1067. DOI: 10.1002/adfm.201301675.
- [208] X. Zhao, Y. Zhang, J. Wang et al. „Ferroelectric control of magnetism in P(VDF-TrFE)/Co heterostructure“. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26** (2015), 7502. DOI: 10.1007/s10854-015-3385-5.
- [209] K. Matsushige, H. Yamada, H. Tanaka et al. „Nanoscale control and detection of electric dipoles in organic molecules“. *Nanotechnology* **9** (1998), 208. DOI: 10.1088/0957-4484/9/3/011.
- [210] X. Chen, H. Yamada, T. Horiuchi et al. „Formation of Nanoscale Polarized Domains in Organic Ferroelectric Thin Films by Scanning Force Microscopy“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **337** (1999), 285. DOI: 10.1080/10587259908023433.
- [211] H. Kohlstedt, Y. Mustafa, A. Gerber et al. „Current status and challenges of ferroelectric memory devices“. *Microelectron. Eng.* **80** (2005), 296. DOI: 10.1016/j.mee.2005.04.084.
- [212] R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom et al. „High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors“. *Nat. Mater.* **4** (2005), 243. DOI: 10.1038/nmat1329.
- [213] L. Malin, I. Stolichnov und N. Setter. „Ferroelectric polymer gate on AlGaN/GaN heterostructures“. *J. Appl. Phys.* **102** (2007), 114101. DOI: 10.1063/1.2817646.
- [214] A. Kalinin, V. Atepalikhin, O. Pakhomov et al. „An atomic force microscopy mode for nondestructive electromechanical studies and its application to diphenylalanine peptide nanotubes“. *Ultramicroscopy* **185** (2018), 49. DOI: 10.1016/j.ultramicro.2017.11.009.
- [215] K. Atamanuk, J. Luria und B. D. Huey. „Direct AFM-based nanoscale mapping and tomography of open-circuit voltages for photovoltaics“. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9** (2018), 1802. DOI: 10.3762/bjnano.9.171.
- [216] J. J. Steffes, R. A. Ristau, R. Ramesh et al. „Thickness scaling of ferroelectricity in BiFeO₃ by tomographic atomic force microscopy“. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **116** (2019), 2413. DOI: 10.1073/pnas.1806074116.
- [217] Y. Wu, X. Li, A. M. Jonas et al. „Two-Step Polarization Switching in Ferroelectric Polymers“. *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015), 267601. DOI: 10.1103/physrevlett.115.267601.
- [218] R. Guerre, U. Drechsler und D. J. et Michel Despont. „Low-cost AFM cantilever manufacturing technology“. *J. Micromech. Microeng.* **18** (2008), 115013. DOI: 10.1088/0960-1317/18/11/115013.
- [219] I. Gaponenko. „Conduction at domain walls in insulating Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films“. Dissertation. Université de Genève, 2013.

- [220] M. Lilienblum. „Erzeugung von ferroelektrischen Domänen mit dem Rasterkraftmikroskop“. Diplomarbeit. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2010.
- [221] M. Christl. „Charakterisierung ferroelektrischer Eigenschaften von ultradünnen epitaktischen BaTiO₃- Schichten mittels Rastersondenuntersuchungen“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2017. DOI: 10.25673/2102.
- [222] F. Johann. „Control of ferroelectric domains in epitaxial BiFeO₃ thin films and submicron structures“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2013. DOI: 10.25673/955.

Abkürzungsverzeichnis

Im Rahmen der Doktorarbeit wurden verschiedene Abkürzungen verwendet, die im Folgenden, eingeteilt in

- Experimentelle Methoden,
- Materialien und
- Physikalische und kraftmikroskopische Größen,

zusammengefasst sind. Bei den Größen werden nur übergeordnete Symbole (ohne Indizes) angegeben. Indizes sind nur dann angegeben, wenn sich durch den Index auf eine andere Physikalische Größe bezogen wird (z. B. E – Elektrisches Feld, E_m – Elastizitätsmodul). Die Bedeutung der restlichen Indizes wird im Text an der jeweiligen Stelle erklärt.

Techniken und Methoden

AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
C-AFM	Leitfähige Kraftmikroskopie (<i>conductive force microscopy</i>)
DART	<i>Dual-AC-Resonance-Tracking</i> -Modus
EFM	Elektrostatische Kraftmikroskopie (<i>electrostatic force microscopy</i>)
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (<i>focussed ion beam</i>)
IDS	<i>interferometric displacement sensor</i>
KPFM	<i>Kelvin probe force microscopy</i>
LIV	<i>Lock-In</i> -Verstärker
PF-QNM	<i>PeakForce Quantum-Nano-Mechanical-Mapping</i> -Modus
PFM	Piezokraftmikroskopie (<i>piezoresponse force microscopy</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>scanning electron microscopy</i>)
SSPFM	<i>switching spectroscopy PFM</i>
SSRM	<i>spreading resistance force microscopy</i>
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>scanning tunneling microscopy</i>)
TUNA	<i>tunneling atomic force microscopy</i>
XRD	Röntgenstrahldiffraktometrie (<i>X-ray diffractometry</i>)

Materialien

BiFeO ₃	Bismutferrit
BaTiO ₃	Bariumtitanat
HOPG	Graphit (<i>highly ordered pyrolytic graphite</i>)
LiNbO ₃	Lithiumniobat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
P[VDF-TrFE]	Polyvinylidenfluorid- <i>co</i> -Trifluoroethylen
PbZr _x Ti _{1-x} O ₃	Bleizirkonattitanat
TrFE	Trifluoroethylen
VDF	Vinylidenfluorid

Physikalische und kraftmikroskopische Größen

$a \ b \ c$	Gitterkonstanten der Einheitszelle
A_{Kontakt}	Kontaktfläche zwischen Messspitze und Probe
$A \ \text{Ampl}$	Amplitude
Defl	Verbiegung des Cantilevers (<i>Deflection</i>)
d_{Git}	Netz- bzw. Gitterebenenabstand
d_{Probe}	Schichtdicke der Probe
d_{Spitze}	Eindringtiefe der Messspitze
d	Piezoelektrischer Koeffizient (Tensor)
E_{m}	Elastizitätsmodul
E	Elektrisches Feld
ε	Dehnung
F	Kraft
f	Frequenz
v	Geschwindigkeit
\vec{G}	Reziproker Gittervektor
InvOLS	Inverse optische Cantileversensitivität (<i>inverse optical lever sensitivity</i>)
\vec{k}	Wellenvektor
λ	Wellenlänge
Lat	Laterale Probenbewegung aus der Torsion des Cantilevers
n	Beugungsordnung
ω_{E}	Einfallswinkel des primären Röntgenstrahls
ω	Kreisfrequenz
φ	Phasenverschiebung
p	Elektrisches Dipolmoment
P	Elektrische Polarisierung
Q	Qualitätsfaktor des Cantilevers (<i>quality factor</i>)
\vec{q}	Streuvektor
RMS	Mittlere Quadratische Rauigkeit (<i>root mean square</i>)
r_{Spitze}	Messspitzenradius
σ	Mechanischer Druck/Mechanische Spannung
s_z	Probenausdehnung/Strecke
θ	Austrittswinkel des gebeugten Röntgenstrahls
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
V_{LJ}	LENNARD-JONES-Potential
$X \ Y$	LIV-Ausgabekanäle
$x \ y \ z$	Raumrichtungen (z -Achse steht senkrecht auf der Probenoberfläche)

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

2.1. Beispiel einer Hystereseschleife	6
2.2. PVDF-Monomereinheit als Strukturformel und in anschaulicher Darstellung	7
2.3. Übersicht des Lamellenaufbaus	8
2.4. Übersicht der Kristallphasen von PVDF	9
2.5. Beispielhafte Darstellung der chemischen Struktur zweier Monomerheiten	11
2.6. Gitterstruktur und Kettenanordnung in P[VDF-TrFE]	11
2.7. Entstehung des Dipolmoments einer PVDF-Monomereinheit	12
2.8. Polarisationsrichtungen im PVDF-Kristall	13
2.9. Polarisation in Abhängigkeit des VDF-Anteils	14
2.10. Kettenstreckung bei angelegtem elektrischem Feld	15
2.11. Vereinfachte Darstellung elektrischer Schaltvorgänge in β -phasigem PVDF	16
2.12. Hystereseschleife von PVDF	17
2.13. Vereinfachte Darstellung vom Domänenwachstum	18
2.14. Beispiel einer ferroelastischen Hystereseschleife	19
2.15. Ferroelektrische Ausdehnungshystereseschleifen	20
2.16. Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops und Cantilever	22
2.17. LENNARD-JONES-Potential und Kraft-Abstands-Kurve	23
2.18. Kraftkomponenten auf den Cantilever und Verschiebung des Laserstrahls auf dem Photodetektor	24
2.19. Laterale Kalibrierung der Messspitze	25
2.20. Prinzip des Kontakt-Modus	26
2.21. Beispielbild einer Kontakt-Modus-Abbildung	27
2.22. Grundlagen des Tapping-Modus	29
2.23. AFM-Höhenbild und Phasenbild eines Polymerblends	30
2.24. PF-QNM-Beispiel-Abbildung	31
2.25. Prinzip der Piezokraftmikroskopie	32
2.26. Feldverteilung und Probenbewegung im PFM	33
2.27. LIV-Hintergrund	33
2.28. Scherbewegung unter der AFM-Messspitze	34
2.29. Proben- und Spitzenbewegung in einer P[VDF-TrFE]-Schicht	35
2.30. Vertikale und laterale PFM-Bilder von LiNbO ₃ -Testproben	36
2.31. Prinzip der Cantileverschwingung in Resonanz	37
2.32. Resonanzkurve und Frequenzen der verschiedenen PFM-Modi	38
2.33. Prinzip des Vektor-PFM	39
2.34. Switching spectroscopy PFM	40
2.35. Prinzip der Messung von Hystereseschleifen mit gepulsten Spannungsfeldern	40
2.36. Beispielbilder für lithographisches PFM	41
2.37. Beispielbilder zerstörter Probenbereiche	43

2.38. EFM-Prinzip und -Aufnahme einer geladenen Oberfläche	44
2.39. PFM- und C-AFM-Aufnahme leitfähiger Domänenwände auf BiFeO_3	46
2.40. REM-Aufbau	47
2.41. REM-Kontrastmechanismus	48
2.42. Prinzip der Röntgenbeugung und BRAGG-Bedingung	49
2.43. Aufbau der Mikrofokusanlage	50
3.1. $\omega - 2\theta$ - Röntgen-Scan einer P[VDF-TrFE]-Pulverprobe	52
3.2. Lichtmikroskopische Probenübersicht	53
3.3. AFM-Probentopographie	54
3.4. $\omega - 2\theta$ - Röntgen-Scan der Probe <i>MK130</i>	55
3.5. Röntgenmessung nach der Methode streifenden Einfalls	56
3.6. Schichtdickenbestimmung der Proben	57
3.7. PFM-Aufnahme eines ungepolten Probenbereiches	58
4.1. SSPFM-Messungen	59
4.2. Elektrisches Polen eines Probenbereiches	60
4.3. Vergleich einer Domäne mit EFM und PFM	61
4.4. Langzeitstabilität geschriebener Domänen	62
4.5. Ferroelektrische Domänenstruktur im IDS-Modus	62
4.6. Kraft-Abstands-Kurve im PFM-Modus	63
4.7. Vergleich von vertikalem und lateralem PFM der Abb. 4.2	64
4.8. Laterales Polen durch Tip-Trailing-Feld	66
5.1. Prinzip des Mechanischen Polens	68
5.2. Laterale Polarisationsausrichtung durch Mechanisches Polen	69
5.3. Prinzip der Polarisationsausrichtung in den Lamellen	70
5.4. Bestimmung der Polarisationsrichtung	72
5.5. Einfluss der Slow-Scan-Richtung	73
5.6. Einfluss der vertikalen Vorpolung	74
5.7. Mögliche Polarisationsrichtungen – Zusammenfassung	75
5.8. Erzeugung von 180° -Domänenwänden	76
5.9. Erzeugung von 60° -Domänenwänden und Mechanisches Schreiben	77
5.10. Rauigkeit der 60° -Domänenwände	78
5.11. Komplexe Domänenstruktur durch ein Muster unterschiedlicher Vorpolung	80
5.12. Übertragung des Halleschen Stadtwappens in eine laterale Domänenstruktur	81
5.13. Komplexe Domänenstruktur durch unterschiedliche mechanische Polungsrichtungen	82
5.14. Mechanisches Schreiben des Halleschen Stadtwappens	83
5.15. Mechanisches Polen in beliebige Slow-Scan-Richtungen	84
5.16. Mechanisches Polen im 45° -Winkel	85
5.17. Mechanisches Polen des Landau-Musters	87
5.18. PF-QNM-Aufnahme eines mechanisch gepolten Bereiches	89
5.19. Mechanisches Polen mit angelegter Spitzenspannung	90
5.20. EFM-Aufnahme eines mechanisch gepolten Bereiches	91
5.21. Beispiel einer ferroelastischen Hystereseschleife	92
5.22. Lokale Verformung der Einheitszelle durch Druck und Zug	92

5.23. Mechanische Spannungsverteilung beim Eindringen der Messspitze in die Probe	93
5.24. Eindringtiefe der Messspitze	94
5.25. Ferroelastisches Schalten eines einzelnen Punktes 1	95
5.26. Ferroelastisches Schalten eines einzelnen Punktes 2	96
5.27. Ferroelastisches Schalten einer einzelnen Linie	97
5.28. Entstehung des flächigen Polens 1	98
5.29. Entstehung des flächigen Polens 2	99
5.30. Modell von Druck und Polarisationsrichtung bei bewegter Messspitze	100
5.31. Druck- und Polarisationsverteilung in Abhängigkeit von der Bewegungsrichtung	101
5.32. Mechanisches Polen nur in Trace- oder Retrace-Richtung	102
5.33. Schichtdickenabhängigkeit des Mechanischen Polens	103
5.34. Mechanisches Polen mit unterschiedlichem Linienabstand	105
5.35. Geräteabhängige Linienführung in Slow-Scan-Richtung	107
5.36. Mechanisches Polen mit verschiedenen Kräften	108
5.37. Veränderung der Messspitzenqualität beim Mechanischen Polen	109
5.38. Mechanisches Polen mit unterschiedlichen Spitzen und verschiedenen Kräften	112
5.39. Mechanisches Polen in Abhängigkeit vom Druck	114
5.40. Relative Häufigkeit erfolgreicher Mechanischer Polung 1	115
5.41. Relative Häufigkeit erfolgreicher Mechanischer Polung 2	116
5.42. Variation der Slow-Scan-Geschwindigkeit	117
5.43. Variation der Fast-Scan-Geschwindigkeit	119
5.44. Mechanisches Polen im Hochvakuum	121
6.1. Elektrisches Nachpolen in einem mechanisch gepolten Bereich	124
6.2. Schrittweises elektrisches Nachpolen im mechanisch gepolten Bereich	125
6.3. Anteil der geschalteten Fläche zu Abb. 6.2	127
6.4. C-AFM an verschiedenen Domänenwänden	128
7.1. Langzeitstabilität geschriebener vertikaler und lateraler Domänen	132
7.2. Zusammenfassung vertikaler und lateraler Amplitudenverstärkung	133
7.3. Anwendung Mechanischen Polens als Vier-Zustands-Speicher	136
A.1. Zur Verfügung stehende Kraftmikroskope	142
A.2. Drehbarer Probenhalter	143
A.3. Aufbau des NTEGRA-Systems	144
A.4. Freigabebereiche für den Vakuum-Schutz-Controller	146
A.5. Schaltplan zum Anschließen des Crosstalk-Compensators	146
B.1. REM-Aufnahmen Cantilevern für die Topographie-Messung	148
B.2. REM-Aufnahmen von Cantilevern für die elektrische Messung	150
B.3. REM-Aufnahmen von HQ:CSC17/Pt-Cantilevern	150
D.1. PFM-Einstellungen im „Schemes“-Fenster	156
D.2. PFM-Einstellungen im „ScanSettings“-Fenster	157
D.3. Gwyddion-Skript zur LIV-Korrektur	158
D.4. Skript zum Mechanischen Polen	159
D.5. PFM-Einstellungen im „Crosspoint Panel“	161
D.6. PFM-Einstellungen im „Master Channel Panel“	162
D.7. PFM-Einstellungen im „DART Panel“	163

D.8. Kabelverbindungen für PFM am D3000	164
D.9. PFM-Einstellungen am D3000	165
D.10.PFM-Einstellungen am Lock-In-Verstärker SR830	166
D.11.EFM-Einstellungen im „Schemes“-Fenster	168
D.12.EFM-Einstellungen im „ScanSettings“-Fenster	169
D.13.„Extended TUNA“-Modul am D3000-Kopf und Kabelverbindungen	170
D.14.Parameter für die C-AFM-Messung	170
F.1. Lichtmikroskop-Übersichtsbilder verschiedener Proben	173
F.2. REM-Aufnahme der Proben	174
F.3. REM-Aufnahme des Probenquerschnitts an einem FIB-Schnitt	175
F.4. $\omega - 2\theta$ - Röntgen-Scan der Probe MK311d	175
F.5. Höhenbild untersuchter Probenbereiche der Probe MK313c	176
F.6. Abnahme des Ladungskontrastes durch PFM-Scan	177
F.7. Oberflächenladungen nach dem Polen	177
F.8. Vergleich derselben vertikalen Domänenstruktur mit mehreren PFM-Modi und Messspitzen	178
F.9. Mechanisches Polen in nur eine Fast-Scan-Richtung	179
F.10.Laterale PFM-Bilder des in Abb. 5.1 gezeigten Probenbereiches	179
F.11.Vergleich derselben lateralen Domänenstruktur mit mehreren PFM-Modi und Messspitzen	180
F.12.Vektor-PFM-Aufnahmen zu Abb. 5.11	181
F.13.Prinzip des partiellen Mechanischen Schreibens	182
F.14.Vollständige PFM-Bilderreihe zum in Abb. 5.15 gezeigten Bereich	183
F.15.Ergänzungen zum Mechanischen Polen im 45° -Winkel	184
F.16.Prinzip der Erstellung und Polarisationsrichtungen des Landau-Musters	185
F.17.Ergänzungen zum Mechanischen Polen des Landau-Musters	186
F.18.PF-QNM-Übersichtsaufnahme eines mechanisch gepolten Bereiches	187
F.19.PFM-Aufnahmen eines mechanisch gepolten Bereiches	188
F.20.Ergänzende PFM-Aufnahmen zu Abb. 5.26	188
F.21.Ferroelastisches Schalten eines einzelnen Punktes bei positiver und negativer Vorpolung	189
F.22.Schalten einer Einzellinie – vertikales und laterales PFM-Bild	190
F.23.Verhalten der Lamellenstruktur beim Polen einer Einzellinie	190
F.24.Ergänzende PFM-Bilder zu Abb. 5.28	191
F.25.Domänenstruktur einer Einzellinie bei positiver und negativer Vorpolung	192
F.26.Vektor-PFM-Aufnahmen zu Abb. 5.34	193
F.27.Prinzip der Bestimmung des Spitzenradius	194
F.28.Ergänzende Informationen zu Abb. 5.38	195
F.29.Variation der Slow-Scan-Geschwindigkeit	197
F.30.Variation der Fast-Scan-Geschwindigkeit	198
F.31.Vektor-PFM-Aufnahme zu Abb. 6.1	199
F.32.Ergänzende Informationen zum elektrischen Nachpolen	200
F.33.C-AFM-Übersichtsaufnahme leitfähiger Bereiche	201
F.34.Langzeitstabilität geschriebener Domänen – Übersicht	202
F.35.Vergleich der Polarisationsausrichtung durch Mechanisches Polen und Tip- Trailing-Feld	203
F.36.Zusatzmaterial zu Abb. 7.3	204

F.37. Vier-Zustands-Speicher – 2. Beispiel	205
G.1. PFM-Aufnahme des SFB762-Logos BiFeO_3	206
G.2. Hystereseschleifenkarte einer PZT-Schicht	206
G.3. PFM-Aufnahme der Silhouette Halles auf P[VDF-TrFE]	207
G.4. PFM-Aufnahme des Universitäts-Siegels auf PZT	207
G.5. MFM-Aufnahmen von Festplatten	208
G.6. MFM-PFM-Vergleich eines BaTiO_3 - CoFe_2O_4 -Kompositmaterials	209
G.7. Lichtmikroskop-Aufnahme des lateralen PFM-Testobjekts	210
G.8. Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines PMN-PT-Substrats	211
G.9. Atomare Abbildung von Glimmer	211
G.10. REM-Aufnahmen einer Messspitze und einer Schallplatte	212
G.11. REM-Aufnahme einer nicht geschlossenen P[VDF-TrFE]-Schicht	213

Tabellenverzeichnis

2.1. Grundlegende Eigenschaften von PVDF bzw. P[VDF-TrFE]	7
2.2. Piezoelektrische Koeffizienten von PVDF-Materialien	15
5.1. Durch Mechanisches Polen resultierende Polarisationsrichtungen	75
5.2. Zeilenabstände zu Abb. 5.34	105
5.3. Messspitzeneigenschaften für druckabhängigen Polungsversuch	111
A.1. Übersicht über die verfügbaren AFM-Modi	141
B.1. Verwendete Messspitzen zur Topographiemessung	147
B.2. Verwendete Messspitzen für elektrische Messungen	149
B.3. Richtwerte für Kontaktresonanz-Frequenzen	151
B.4. Richtwerte für InvOLS	152
B.5. Richtwerte für Kraftkalibrierungen	152
B.6. Richtwerte für Wechselwirkungskräfte	153
B.7. Eignung der Messspitzen für PFM-Messungen	153
C.1. Übersicht der verwendeten Farbskalen	154
C.2. Farbvorgaben für Domänenkontraste im PFM	154
C.3. Farbvorgaben für Ladungskontraste im EFM	154
E.1. Untersuchte P[VDF-TrFE]-Proben	172
F.1. Scan-Parameter bei Variation der Slow-Scan-Geschwindigkeit	196
F.2. Scan-Parameter bei Variation der Fast-Scan-Geschwindigkeit	196

Danksagung

Hinsichtlich meiner Arbeit möchte ich mich besonders bei folgenden Personen bedanken, die mich unterstützt haben.

Ich danke Prof. Dr. Kathrin Dörr für die Möglichkeit, eine Arbeit in der Fachgruppe durchführen zu dürfen, sowie für die vielen Gespräche, Ideen, Diskussionen und die Unterstützung in den vergangenen Jahren. Insbesondere danke ich ihr für die Möglichkeiten, die Freiheiten und das Vertrauen beim Forschen und beim Aufbau der Kraftmikroskopie.

Ich bedanke mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die meine Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 762 finanziell unterstützt hat.

Ich bedanke mich bei allen aktuellen und früheren Mitgliedern der Fachgruppe *Funktionale Oxidische Grenzflächen*. Insbesondere möchte ich dabei meinem Zimmernachbarn Tino Band für die vielen gegenseitigen Diskussionen und Ideen „über den Tisch“ sowie die vielen, teils frustrierenden, doch zumeist heiteren gemeinsamen Stunden beim Aufbau und Austesten der Kraftmikroskopie danken. Ich danke Dr. Diana Rata für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die vielen Gespräche, Diskussionen und die Unterstützung bei den Röntgenmessungen. Ich danke Martin Koch für die weiterführenden Diskussionen zum Material und zu den Ergebnissen seiner Masterarbeit. Auch meinem Masterstudenten Christoph Janetzki möchte ich für die freundliche und fruchtbare Zusammenarbeit, sowie die Bereitstellung seiner, für *Gwyddion* geschriebenen, Skripte danken. Ich danke Prof. Dr. Er-Jia Guo für die Unterstützung und die fruchtbare Zusammenarbeit zu Beginn meiner Beschäftigung. Natürlich möchte ich auch Lukas Bergmann, Dr. Martin Diestelhorst, Dr. Ulrich Straube, Dr. Andreas Herklotz, Birgit Erfurt und Gabriele Studte für die Unterstützung und die immer freundliche Zusammenarbeit meinen Dank aussprechen.

Ich danke Werner Lebek und Dr. Reinhold Godehardt für die große Unterstützung und die freundschaftliche Zusammenarbeit – weit über die Bachelor- und Master-Zeit hinaus – und dass sie immer ein offenes Ohr hatten. Ich danke Matthias Fischer, meinem Laborpartner jener Zeit, für die gegenseitigen Diskussionen und Anregungen bis heute.

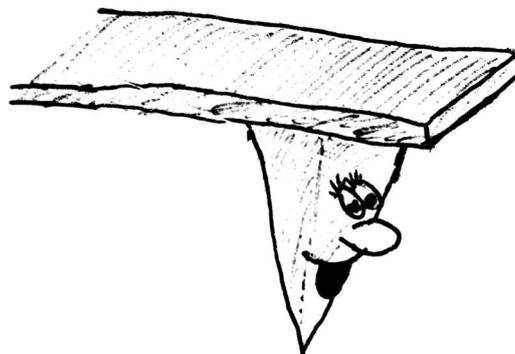
Ich danke Dr. Mathias Stölzer und Steffi Fahnert für die schöne Zeit im Grundpraktikum, die Gespräche und die immerwährende Hilfe bei Gerätefragen und bei Fragen zu Origin.

Auch die enge Zusammenarbeit mit Firmen im Rahmen des Aufbaus, der Fehlersuche und der Optimierung der Kraftmikroskope sowie der Messunterstützung war sehr fruchtbar, lehr- und hilfreich. Besonders möchte ich hier Wolfgang Stein von SURFACE erwähnen. Auch Sergey Nesterov und Andrey Pethukov von NT-MDT sowie Dr. Florian Johann, Dr. Roger Proksch und Dr. F. Ted Limpoco von ASYLUM RESEARCH gilt mein Dank. Letzteren möchte ich insbesondere für die Untersuchung meiner Proben mit dem IDS-Modus während eines Workshops und der Erlaubnis zur Veröffentlichung der Ergebnisse in meiner Doktorarbeit danken.

An dieser Stelle möchte ich weiterhin folgende Personen erwähnen, denen mein Dank für Ihre Unterstützung gilt: Frank Syrowatka (IZM) für die REM-Untersuchungen und FIB-Tests, Dr. Martin Lilienblum und Dr. Jakob Schaab (ETH Zürich) für den Forschungsaufenthalt sowie die hilfreichen Grundlagen und Hinweise zum Handling der NT-MDT-Mikroskope, Ralf Kulla (OGF) für die Hilfestellungen bei Vakuumfragen und das Ausleihen von Komponenten, Dr. Maik Christl (OGF) für die Einarbeitung in das MFP3D, Dr. Thomas Michael für seine Hilfestellungen, Dr. Elisabeth Soergel (Uni Bonn) für die Diskussionen zur PFM-Bildinterpretation und die Bereitstellung eines lateralen PFM-Testobjekts, Dr. Günter Hempel (NMR) für die Neuberechnung der P[VDF-TrFE]-Zusammensetzung aus dem vorhandenen NMR-Spektrum, den Mitarbeitern der Physikalischen Werkstätten am Institut für den Bau von mechanischen und elektrischen Komponenten für die Mikroskope, sowie Simon Wisotzki für das Modifizieren einiger Messspitzen durch das Aufspütern von zusätzlichem Platin.

Damit die Arbeit so ist, wie sie vorliegt, möchte ich für das intensive ganz- oder teilweise Korrekturlesen meiner Arbeit meiner Mutter, meiner Freundin Laura, Werner Lebek und Matthias Fischer danken.

Zu guter Letzt möchte ich den wichtigsten Menschen danken, die mich mich auf dem langen Weg immer begleitet, unterstützt, gefördert und gestärkt haben und – insbesondere in der letzten Zeit – meinen Frust ertrugen und abfederten: Meiner FAMILIE – meiner Mutter und Andreas, meiner Oma, Edith (die meine Dissertationszeit leider nicht mehr vollständig miterleben konnte) und meiner Freundin Laura. ICH DANKE EUCH.



Rudi Raster

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Robert Roth
Geburtsdatum	25.09.1987
Geburtsort	Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Ledig

Bildungsweg

1994 – 1998	Grundschule „Berthold Brecht“, Halle (Saale)
1998 – 2000	Förderstufe, Sekundarschule „Adam Ries“, Halle (Saale)
2000 – 2004	Adolf-Reichwein-Gymnasium, Halle (Saale)
2004 – 2007	Frieden-Gymnasium, Halle (Saale) mit Abschluss Abitur
10.2007 – 09.2010	Bachelor-Studium (Physik) an der Martin- Luther- Universität (MLU) Halle-Wittenberg <u>Bachelorarbeit:</u> „Analyse des mechanischen Verhaltens von Miniaturprüfkörpern aus Polypropylen-Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Compositen unter Zugbelastung“
10.2010 – 10.2012	Master-Studium (Physik) an der MLU Halle-Wittenberg <u>Vertiefung:</u> „Physik der Werkstoffe und Funktionsmaterialien“ <u>Masterarbeit:</u> „Untersuchung des mikromechanischen Deformationsverhaltens von Polyethylenmaterialien mit nanoskopischen Oberflächenabbildungsverfahren“
Seit 11.2012	Promotion und Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der MLU Halle-Wittenberg unter der Leitung von Prof. Dr. Kathrin Dörr <u>Thema:</u> „Mechanisches Polen von ferroelektrischen P[VDF-TrFE]-Dünnschichten“

Halle (Saale), 09.04.2020

Robert Roth

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Robert Roth, geb. am 25.09.1987 in Halle (Saale), an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Ich erkläre, die wissenschaftliche Arbeit an keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht zu haben. Ich erkläre, dass ich weder vorbestraft bin noch dass gegen mich Ermittlungsverfahren anhängig sind.

Halle (Saale), 09.04.2020

Robert Roth