

Domänenwandströme als Basis für lokale Leitfähigkeitssensorik

Cornelius Boekhoff¹, Hendrik Wulfmeier¹, Joshua Gössel², Michael Rüsing³, Lukas M. Eng², Holger Fritze¹

¹Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien,
TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

²Institut für Angewandte Physik, TU Dresden, Dresden, Deutschland

³Department Physik, Universität Paderborn, Paderborn, Deutschland
Kontakt: hendrik.wulfmeier@tu-clausthal.de

Einleitung

Domänenwände (DW) in Ferroelektrika mit hoher spontaner Polarisierung weisen deutlich vom Volumen des entsprechenden Einkristalls abweichende Eigenschaften auf [1]. So kann in Lithiumniobat-Einkristallen mit lokal präparierten Domänen beispielsweise ein Domänenwandstrom (DW-Strom) beobachtet werden, der bei 400 °C und einer ähnlichen Elektrodenfläche drei Größenordnungen höher ist als der Strom durch einen unveränderten Volumenkristall [2]. Seit die Präparation lokal gepolter Domänenstrukturen in Volumenkristallen erfolgreich realisiert wurde [3,4], werden die lokalen DW-Ströme und deren I - U -Kennlinien systematisch untersucht, um Erkenntnisse zu den Transportmechanismen in den DWs zu gewinnen. Untersuchungen bei hohen Temperaturen wurden dagegen kaum durchgeführt. Bisher ist uns nur eine Studie bis etwa 400 °C bekannt [2].

Anwendungsbereiche maßgeschneiderter DW-Strukturen sind integrierte optoelektronische Bauelemente, die die bereits erprobte Nutzung im Bereich optischer Technologien wie z. B. Frequenzverdopplung [5] um eine elektronische Funktionalität erweitern. Hier sind etwa Durchkontaktierungen (VIA, Vertical Interconnect Access) [6], Gleichrichter [7] sowie ein 2-Terminal Memory mit sehr hohem Memory-Window und langer Endurance [8] bereits bei Raumtemperatur demonstriert worden.

Dieser Beitrag hat zum Ziel, den elektrischen Transport durch DWs mit verschiedenen Methoden bei Temperaturen bis ca. 220 °C zu untersuchen. Konkret sollen Gleichstrommessungen mittels eines Elektrometers und Wechselstrommessungen mittels Impedanzspektrometrie durchgeführt und verglichen werden, so dass Aussagen zu möglichen Messartefakten getroffen werden können. Anhand der DW- I - U -Kennlinien soll der Frage nachgegangen werden, wie sich die zu messenden Ströme mit zunehmender Temperatur verändern. Da eine starke Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist, stellt sich die Frage nach den dominierenden (Transport-)Mechanismen sowie den zugehörigen Aktivierungsenergien. Ein mittelfristiges Ziel im Hinblick auf hierauf basierende Sensorkonzepte ist es, die DW-Ströme zu ermitteln und Erkenntnisse zur (thermischen) Stabilität der Domänen bzw. DW-Ströme zu gewinnen.

Langfristig wird erwartet, dass stark lokalisierte DW-Ströme in Kombination mit gasselektiven Sensorschichten den Aufbau neuartiger Leitfähigkeits-

sensoren ermöglichen. Ein hypothetisches Beispiel sind planare Sensoren, die aus DW-Strukturen und gasselektiven Schichten wie TiO₂ und SnO₂ bestehen, wobei das elektrochemische Potential der letzteren und damit das Sensorverhalten lokal durch DW-Ströme vorgegeben wird. Die DWs dienen dabei als VIAs zur lokalen Durchkontaktierung von der Sensorschicht zur Rückseite, an der die genannten Potentiale vorgegeben werden. Gleichzeitig kann durch die Änderung der lokalen Leitfähigkeit der Sensorschicht der Stromfluss durch die DWs beeinflusst und als Sensorsignal genutzt werden. Bei DW-Strömen in der Größenordnung von 1 µA sind solche Effekte zu erwarten. Die Strukturgröße, konkret die Länge des Strompfades entlang der DWs, sollte sich durch die Verwendung dünner Lithiumniobat-Schichten (LiNbO₃, LN) nanoskalig gestalten lassen. Anzumerken ist weiterhin, dass derartige Systeme typischerweise bei Temperaturen oberhalb von 200 °C betrieben werden müssen, um ausreichend schnelle Reaktionen an der Sensoroberfläche zu ermöglichen.

Methoden und Materialien

Probenmaterial

Bei den verwendeten Proben handelt es sich um kongruente LN-Einkristalle mit 5 %-Mg-Dotierung, die in Form von 200-µm-dicken z-Schnitt-Wafern gekauft (Yamaju Ceramics, Japan) und in Rechtecke mit lateralen Abmessungen von 5 x 6 mm² geschnitten wurden. Die Dotierung vermindert die Koerzitivfeldstärke im Vergleich zu undotiertem LN signifikant [9], was die Präparation von DWs erleichtert.

Probenpräparation – Bildung von DWs

DWs werden geschaffen, indem die z⁻-Seite des Kristalls mit einem Laser ($\lambda = 325$ nm, $P = 10$ µW) lokal bestrahlt und mit Hilfe flüssiger Elektrolytelektroden eine Spannung von 0,8 kV zwischen den Oberflächen der Probe parallel zur z-Achse angelegt wird, die eine Domänenbildung in Gegenrichtung der ursprünglichen Monodomäne erzwingt [10]. Abb. 1 zeigt die Oberfläche einer LN-Probe mit lokal invertierter Domäne (Größe ca. 50 µm).

Probenpräparation – Enhancement

Direkt nach der Präparation der invertierten Domänen erfolgt das sogenannte *Enhancement*. Die über die Elektroden angelegte Spannung wird der ursprünglichen Polung entgegengerichtet auf 1,2 kV erhöht,

gehalten bis die invertierte Domäne die gewünschte Größe erreicht hat und anschließend innerhalb von 2 s kontinuierlich auf 0 V abgesenkt [10].

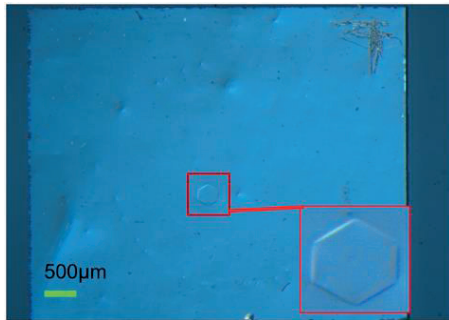


Abb. 1: Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer LN-Probe mit lokal umgepolter hexagonaler Domäne im Zentrum. Die innere Domäne ist als vergrößertes Detail dargestellt (unten rechts). (Courtesy of J. Gössel, [6]).

Probenpräparation – Elektroden

Für Referenzmessungen bei Raumtemperatur wurden zunächst ca. 10-nm-dicke Chromelektroden (thermisches Verdampfen) abgeschieden. Zur Untersuchung bei hohen Temperaturen wurden mittels gepulster Laser-Ablation (KrF-Excimer-Laser, Lambda-Physics COMPex 205, Deutschland) ca. 3-µm-dicke Pt₉₀Rh₁₀-Elektroden direkt über bzw. unter der invertierten Domäne aufgebracht. Ihr Durchmesser beträgt 2 mm. Anzumerken ist, dass zu Beginn ca. 5-nm-dicke Ti-Haftsichten abgeschieden wurden. Die Abscheideparameter für Pt₉₀Rh₁₀ (Ti) weisen eine Pulsenergie von 300 mJ (200 mJ) bei einer Abscheidedauer von 90 min (2,5 min) auf. Der Basisdruck vor der Abscheidung betrug $1 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Domänenwände

Abb. 2 zeigt ein Schema einer derart hergestellten Probe. Die DW ist nicht als einheitliche gerade Linie dargestellt, da DWs aus einer Vielzahl kleiner Segmente verschiedener Neigung bestehen. Hierbei unterscheidet man nach der Orientierung der lokalen Polarisationsvektoren: Treffen die positiven Richtungen aufeinander, spricht man von einer h2h- (head-to-head), beim Aufeinandertreffen negativer Richtungen von einer t2t-Domänenwand (tail-to-tail). Im Fall der grün eingezeichneten Linie verläuft die DW parallel zur kristallographischen z-Achse; hier spricht man dann von einer neutralen DW (n-DW).

Der Mechanismus des Ladungstransports entlang der DWs ist Gegenstand aktueller Forschung. Als ausschlaggebender Parameter für die Ladungsträgerdichte wurde die Neigung α der DW gegen die polare Achse theoretisch [1] und experimentell [3] identifiziert. Mit steigendem $|\alpha|$ erhöht sich die Flächenladungsdichte an der DW. Zu deren energetischer Stabilisierung erfolgt beispielsweise eine stärkere Abschirmung durch Elektronen im Fall einer h2h-Wand, sodass die Ladungsträgerdichte in unmittelbarer Nähe der DW stark ansteigt. Simulationen untermauern sowohl den Einfluss von α als auch eine schlechtere Leitfähigkeit von t2t- gegenüber h2h-DWs [11], was mit experimentellen Beobachtungen korreliert

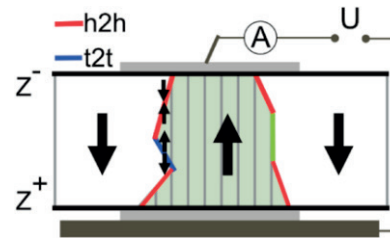


Abb. 2: Schematischer Querschnitt einer LN-Probe mit enhancer Domänenwand (DW). Eine DW besteht aus einer Vielzahl kleiner Segmente mit unterschiedlicher Neigung gemessen zur Spontanpolarisation (z-Richtung). Die Kontaktierung ist mit aufgebrachtene Elektroden (hellgrau) und Anschlüssen (dunkelgrau) realisiert.

[2]. Zudem wird der überwiegende Anteil der Ladungsträger auf Grundlage dieser Simulationen in einer insgesamt etwa 20-nm-breiten Zone an der DW vermutet [11].

Typische Neigungswinkel für Proben, die auf identische Weise, wie oben beschrieben, hergestellt wurden, betragen $|\alpha| \approx 1^\circ$. Neigungswinkel bis 6° wurden durch die Wahl anderer Enhancement-Parameter bereits experimentell realisiert [3,12].

Messplatz

Das hier verwendete Mikroimpedanzsystem erlaubt eine präzise Positionierung von Messspitzen auf den Proben, so dass sowohl der Gleichstrom- als auch Wechselstromwiderstand (Impedanz) von Proben mit kleinen Elektrodenflächen ermittelt werden kann. Die Messungen erfolgen im Vakuum und bei hohen Temperaturen, hier bis 220°C . Als Heizelement dient ein Flächenheizer aus Graphit (HM-25-PGG-C, UHV Design Ltd., UK) mit keramischer Isolierung, die gleichzeitig als Wärmereservoir fungiert und auf dem die Probe aufliegt. Die Temperatur wird mittels einer PID-Regelung (CN8Pt, Omega Engineering Inc., USA) kontrolliert. Abb. 3 zeigt das Schema des Systems. Um die Ergebnisse der Gleichspannungsmessungen und Impedanzspektroskopie vergleichen zu können, werden diese an den gleichen Proben gemessen und diese auch identisch kontaktiert. Die Unterseite liegt vollflächig auf einer Pt-Folie auf. Die Oberseite der Probe wird mit einer Pt-Spitzenelektrode kontaktiert,

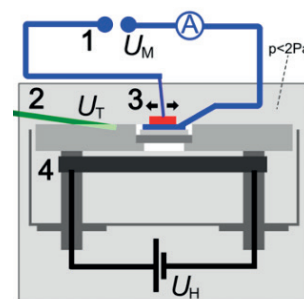


Abb. 3: Schema des Mikroimpedanzsystems. (1) Elektrometer oder Impedanzspektrometer (inklusive Hochimpedanz-Interface) mit an der Probe anliegender Spannung U_M . (2) Wärmereservoir mit Thermoelement. (3) Kontaktierung mit Pt-Spitzenelektrode auf der Oberseite. (4) Flächenheizelement aus Graphit (U_H : Heizspannung) und untere Elektrode als Probenauflage.

die zentral über der Domäne platziert wird. Bei beiden Messmethoden wird die angelegte Messspannung U_M von den Geräten zur Verfügung gestellt.

Bei der Ermittlung der I - U -Kennlinien wurde die Temperatur von Raumtemperatur bis 220 °C variiert. Die Messungen erfolgten in der Regel bei Stufen konstanter Temperatur, wobei das System immer mindestens 5–10 min relaxierte bevor die Messungen starteten. Einzelne Gleichstrommessungen wurden auch während konstanter Temperaturrampen (1–4 K/min) durchgeführt. Für die Gleich- und Wechselstrommessungen wurde der Totaldruck (und somit auch der Sauerstoffpartialdruck) in der Messkammer auf < 2 Pa abgesenkt.

DW-Gleichstrommessungen mittels Elektrometer

Die Messungen erfolgten mit einem Präzisions-Elektrometer (Keithley 6517B, USA). Die Anschlusskonfiguration der Messspannung wurde so gewählt, dass die variable Spannung an z^+ anliegt und z^- auf Erdpotential liegt. Die aufgenommenen Messwerte wurden aus dem Durchschnitt von je 5 Einzelmessungen mit 200 ms Integrationszeit gebildet. Die I - U -Kennlinien wurden im Spannungsbereich $-10 \text{ V} \leq U \leq 10 \text{ V}$ aufgenommen. Die Schrittweiten variieren hierbei von 2 V (für Übersichtsmessungen) bis zu 0,2 V.

Der Vorteil dieser Messmethodik ist eindeutig ihre hohe Messgeschwindigkeit. So dauert die Aufnahme einer solchen DW- I - U -Kennlinie selbst bei einer Schrittweite von nur 0,2 V lediglich ca. 80 s. Der Fehler der eigentlichen Strommessung beträgt im verwendeten Messbereich des Elektrometers (Range: 20 μA) bei gemessenen Strömen von 0,01 μA , 0,1 μA und 1 μA relativen Fehlern von entsprechend 5,1 % ($\pm 0,51 \text{ nA}$), 0,60 % ($\pm 6 \text{ nA}$) und 0,15 % ($\pm 1,5 \text{ nA}$). Ähnliches gilt für die Spannungsgenauigkeit. Im für die gemessenen Kennlinien ungünstigsten Fall von $|U_M| = 10 \text{ V}$ entspricht dies einem relativen Fehler von 0,25 % bzw. $\pm 25 \text{ mV}$. Zu beachten ist, dass die Messungen nicht nur den Transport in den DWs widerspiegeln, sondern auch durch Kontaktwiderstände beeinflusst werden können.

DW-Impedanzspektroskopie

Die klassische Impedanzspektroskopie mittels eines Frequenzganganalysators bietet Zugang zu weiteren Informationen hinsichtlich der beteiligten Prozesse und ermöglicht so ein tieferes Verständnis. Dem steht eine deutlich langsamere Messwertaufnahme im Vergleich zu den Gleichstrommessungen gegenüber. So benötigt man je nach gewähltem Messfrequenzintervall und Integrationszeit in der Regel allein für die Aufnahme eines einzelnen Datenpunktes 3–10 min. Eine Kennlinie wie bei den Gleichstrommessungen würde somit 5–16 h dauern. Genauere Messungen erfordern insbesondere bei Keramiken und Oxiden die Verwendungen niedriger Frequenzen (unterhalb 100 Hz und im Optimalfall bis in den niedrigen mHz-Bereich), deren Messung signifikant länger dauert als die hoher Frequenzen.

Um einen Kompromiss aus Datenpunktdichte, Genauigkeit und Messzeit zu finden, wurde ein

Frequenzbereich von 50 Hz bis 1 MHz gewählt. Wie bei den I - U -Kennlinien wurden eine DC-Bias-Spannung $-10 \text{ V} \leq U \leq 10 \text{ V}$ vorgegeben und von einer Wechsellspannungsanregung mit einer Amplitude von 50 mV überlagert. Die Messzeit für eine vollständige DW-Kennlinie beträgt so ca. 45 min.

Verwendet wurde ein Impedanzspektrometer (Solartron SI 1260, UK). Um hinreichend kleine Ströme bzw. hohe Impedanzen messen zu können, wurde das Setup um ein Dielektrisches Hochimpedanz-Interface (Solartron SI 1296, UK) erweitert, welches den Messbereich um 2–3 Größenordnungen bis etwa 10 G Ω erweitert.

Der Widerstand wird dann mit Hilfe eines Nyquist-Diagramms extrahiert, indem ein Ersatzschaltbild angefitet wird, das aus einer Parallelschaltung von Domänenwandwiderstand R_{DW} und Constant-Phase-Element (CPE) (sowie in Reihe dem Widerstand der Versorgungsleitungen R_{VL}) besteht. Das CPE-Element wird anstelle einer reinen Kapazität gewählt, um Inhomogenitäten (Rauigkeiten, Planparallelität, Kristallfehler etc.) und endliche Ausdehnung der Proben zu berücksichtigen [13,14]. Im Falle mehrerer Halbkreise im Nyquist-Diagramm wird dieses Ersatzschaltbild um diese Anzahl an weiteren, in Reihe geschalteten, R|CPE-Gliedern erweitert.

Ergebnisse und Diskussion

DW- I - U -Kennlinien

Abb. 4 zeigt aus den Gleichstrommessungen resultierende I - U -Kennlinien einer DW für verschiedene Temperaturen. Die gemessenen DW-Ströme liegen in der Größenordnung von 1 μA . Raumtemperaturmessungen an ähnlichen Proben ohne DW-Struktur liefern Ströme $< 1 \text{ pA}$ und liegen damit ca. 6 Größenordnungen unter den hier detektierten DW-Strömen. Die Kennlinien zeigen ein asymmetrisches Verhalten.

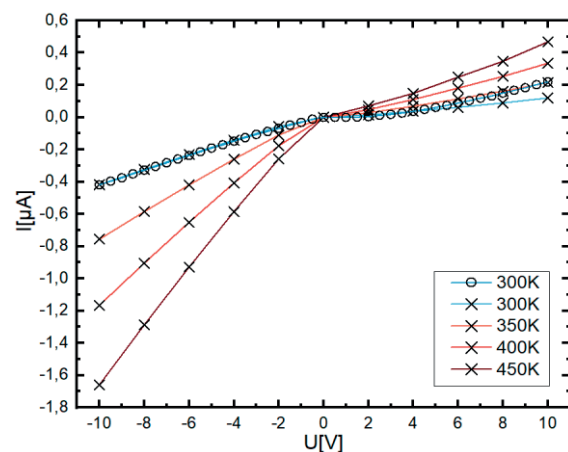


Abb. 4: Kennlinien der DW-Gleichstrommessungen bei ausgewählten Temperaturen. Eine vergleichende Messung ca. 9 Monate zuvor bei 300 K ist mit Kreisen dargestellt. Der nahezu gleiche Verlauf legt nahe, dass keine signifikante Degradation (wie beispielsweise eine Relaxation der DWs) während der zuvor durchgeführten Experimente unterhalb Raumtemperatur [15] stattgefunden hat.

Für negative Bias-Spannungen ergibt sich ein lineares, nahezu ohmsches Verhalten. Positive Spannungen resultieren in einer nichtlinearen Teilkennlinie, die der einer Diode ähnelt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur zwei unterschiedliche I - U -Charakteristiken für DW-Ströme dargestellt werden: ohmsches und nichtlineares diodenartiges Verhalten [2,15,16]. Insbesondere das nichtlineare Verhalten, das möglicherweise durch Raumladungen in der DW oder an der DW-Elektroden-Grenzfläche verursacht wird, kann durch parallele Widerstands-Dioden-Paare modelliert werden.

Temperaturabhängigkeit des DW-Ladungstransports

Mit steigender Temperatur sind höhere Ströme messbar. Im Temperaturfenster von Raumtemperatur bis 175 °C erhöht sich der Strom etwa um den Faktor 4.

Aktivierungsenergien des DW-Transports

Aufgrund spektroskopischer Untersuchungen wird vermutet, dass stark lokalisierte Elektronenpolaronen (*small polarons*) für den Ladungstransport verantwortlich sind [17,18,19]. Diese sind Quasiteilchenzustände, die durch angeregte Ladungsträger und die Verformung des umgebenden Kristallgitters aufgrund ihrer Coulomb-Kräfte entstehen.

Es handelt sich um einen diffusiven Transportvorgang. Die Beziehung zwischen DW-Strom I und Temperatur T lässt sich demnach durch

$$I(T) \propto \frac{1}{T} \exp\left[\frac{-E_A}{k_B T}\right] \quad (1)$$

beschreiben, wobei der Vorfaktor $1/T$ durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgermobilität zustande kommt. Hierin sind E_A die Aktivierungsenergie und k_B die Boltzmann-Konstante.

Abb. 5 zeigt die im Verlauf eines Temperaturzyklus gemessenen Ströme für ausgewählte Bias-Spannungen mit exemplarischer Auswertung der Aktivierungsenergie E_A . Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von (0.150 ± 0.015) eV.

In der Literatur finden sich zwei Quellen, in denen oberhalb der Raumtemperatur Aktivierungsenergien an sehr ähnlichen Proben bestimmt wurden. In [15] wurde die E_A im Bereich von -193 °C bis Raumtemperatur bestimmt. Die ermittelten Werte von 0,11–0,23 eV stimmen sehr gut mit den hier vorgestellten Daten überein. Die Werte aus [4], bestimmt zwischen Raumtemperatur und 70 °C, liegen mit $(0,10 \pm 0.01)$ eV etwas unter unseren Werten. Jedoch sei angemerkt, dass in [4] die E_A mittels eines einfachen thermisch aktivierten Prozesses ermittelt wurde, der einen ballistischen Transport mit einem Potentialunterschied als Triebkraft zugrunde legt.

DW-Impedanzspektroskopie

Die Messung der Kennlinien mit Hilfe einer Gleichspannung wurden durch Impedanzspektroskopie ergänzt. Abb. 6 zeigt Impedanzspektren bei verschiedenen Bias-Spannungen in einer Nyquist-Darstellung. Für jede Spannung sind zwei unvollständige, sich teilweise überlagernde Halbkreise sichtbar. Die Spektren wurden dementsprechend mit einem Vorwiderstand und zwei R|CPE-Gliedern gefittet.

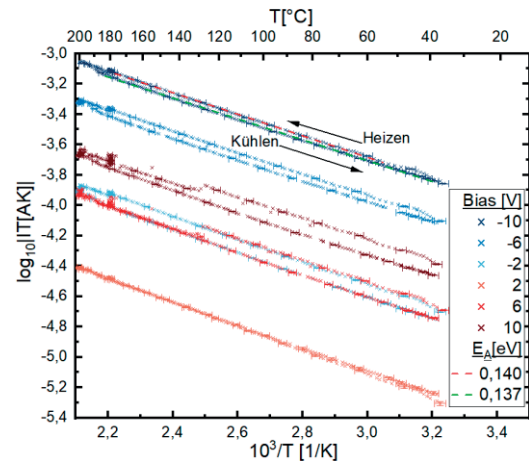


Abb. 5: Arrhenius-Plot der mit dem Elektrometer gemessenen DW-Ströme (multipliziert mit der absoluten Temperatur) für ausgewählte Bias-Spannungen U_M . Beim Aufheizvorgang leicht höhere DW-Ströme im Vergleich zum Abkühlen deuten auf eine leichte (thermisch induzierte) Degradation einer der beteiligten Komponenten (Domäne/DW, Kristall, Elektrode, etc.) hin. Exemplarisch sind zwei Fits für die Berechnung der Aktivierungsenergie E_A eingezeichnet.

Die aus dem niederfrequenten Halbkreis resultierenden Widerstände passen in ihrer Größenordnung gut zu den erwarteten Werten sowie den Daten aus den Gleichstrommessungen. Der kleinere, hochfrequente Halbkreis ist um ca. eine Größenordnung kleiner und nicht sinnvoll einem zu erwartenden Effekt in Bezug auf den DW-Transport in LN zuordenbar. Ein Messartefakt ist daher nicht auszuschließen.

Nach dem Ausbau der Probe zeigten sich Degradationseffekte im Bereich der Elektroden, so dass diese mittels einer Silberleitlackschicht auf der z^+ -Seite erneuert wurden. Hiernach wurde die Messreihe wiederholt (siehe Abb. 7), wobei der zusätzliche hochfrequente Halbkreis nicht mehr auftrat, so dass ein Fit-Modell mit nur einem R|CPE-Glied gewählt wurde.

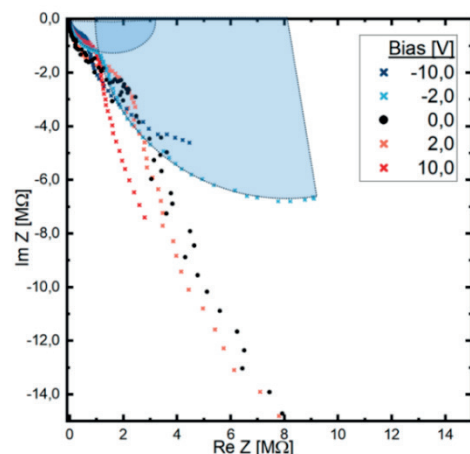


Abb. 6: DW-Impedanzspektren mit unterschiedlichen Bias-Spannungen, aufgenommen bei 100 °C während des ersten Messzyklus. Der Übersichtlichkeit halber ist hier nur ein Ausschnitt der Messung gezeigt, da die Impedanzen bei positiver Polarität deutlich größer sind als bei negativer (niederfrequenter Bereich für $U \geq 0$ V nicht dargestellt).

Der Realteil der niederfrequenten Halbkreise in Abb. 6 stimmt gut mit dem Realteil der Halbkreise in Abb. 7 überein. Die Kapazitätswerte im verbleibenden Halbkreis erhöhten sich gleichzeitig um etwa 10 %, was durch eine Vergrößerung der Elektrodenfläche durch den zusätzlichen Silberleitlack erklärt werden kann, der die ursprüngliche Elektrodenfläche etwas vergrößerte.

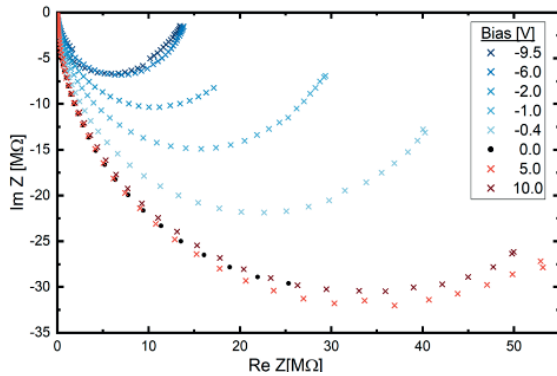


Abb. 7: Wiederholte Messung der DW-Impedanzspektren bei 100 °C. Die teilweise degradierten Elektroden wurden zuvor durch das Aufbringen einer Silberleitlackschicht regeneriert.

Es spricht somit alles dafür, dass es sich bei dem hochfrequenten Halbkreis in Abb. 6 um ein Artefakt aufgrund schlechter Kontaktierung bzw. degradierter Elektrode handelt. Eine Veränderung/Degradation der DW-Struktur kann somit als Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Sollte diese Elektrodendegeneration thermisch induziert sein, so würde dies vielmehr dafürsprechen, dass die leichte Diskrepanz in den Strömen zwischen den Gleichstrom-Elektrometermessungen (vgl. Abb. 5) ebenfalls durch eine beginnende Elektrodendegeneration hervorgerufen sein könnte und somit die Hypothese stützen, dass die *enhanced* DW weiterhin stabil ist und nicht degradiert.

Vergleich der DW-I-U-Kennlinien zwischen Gleich- und Wechselstrommessungen

Eine wichtige Frage ist die nach der Konsistenz zwischen den Gleichstrom-Elektrometermessungen und der Wechselstrom-Impedanzspektroskopie an ein und derselben DW. Um dies zu verifizieren, werden die aus den gefitteten Impedanzspektren erhaltenen invertierten Widerstände verwendet. Der Strom bei den Wechselstrom-Impedanzmessungen lässt sich mittels folgender Integration rekonstruieren:

$$I(U) = \int_{-10}^U \frac{1}{R(U)} dU - I_0 \quad (2)$$

$$\text{mit: } I_0 = \int_{-10}^0 \frac{1}{R(U)} dU \quad (3)$$

Sowohl die Messdaten aus dem ersten Messzyklus (Abb. 6) als auch aus dem zweiten Messzyklus mit erneuerten Elektroden (Abb. 7) wurden hierfür genutzt. Im letzteren Fall wurde direkt der aus dem Fit erhaltene Widerstand R_{DW} des einzigen Halbkreises genutzt. Im ersten Fall wurden die Widerstände der beiden Halbkreise (R_1+R_2) vor der Integration addiert.

In Abb. 8 ist der sich daraus ergebende DW-Strom als *I-U*-Kennlinie zusammen mit dem vom Elektrometer gemessenen Strom (vgl. Abb. 4) aufgetragen.

Da sich Fehler während der Integration aufsummieren, ist insbesondere der Anfangsbereich der Integration (negative Spannungen) aussagekräftig. Ein Vergleich der Kennlinien zeigt nur geringfügige Unterschiede zwischen den einzelnen Messmethoden. Lediglich die erste Wechselstrommessung mit dem vermutlich durch Elektrodendegeneration hervorgerufenen zweiten Halbkreis divergiert leicht von den anderen beiden Kennlinien. Ein derartiges Artefakt, welches in einer Nyquist-Darstellung deutlich als weiterer Halbkreis sichtbar ist, manifestiert sich somit prinzipiell auch in der Darstellung als *I-U*-Kennlinie; hier jedoch nur als kleine Abweichung in der Steigung, die ohne weiteres einem normalen Kurvenverlauf entspricht. Ohne die Impedanzspektroskopie ließe sich dieses Messartefakt nicht erkennen.

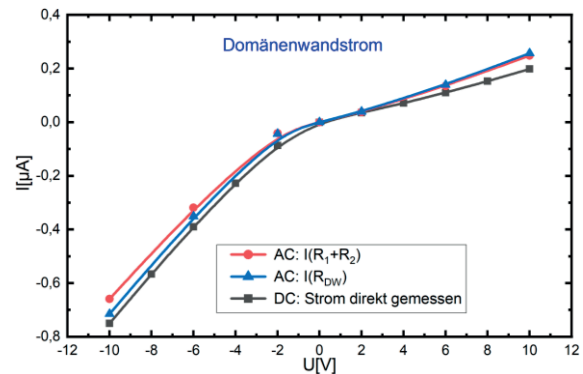


Abb. 8: Vergleich der mittels Elektrometer und Impedanzspektrometer aufgenommenen DW-*I-U*-Kennlinien bei Raumtemperatur. Die DW-Ströme der Wechselspannungsmessungen wurden mittels Integration der reziproken Widerstände aus den Impedanzspektren extrahiert.

Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurden einkristalline LN-Proben mit *enhanced* Domänenwänden (DWs) charakterisiert. Im Bereich von Raumtemperatur bis 220 °C zeigen diese hohe DW-Ströme, die bis zu 6 Größenordnungen über denen von LN-Volumenkristallen ohne zusätzliche DWs liegen. Dies erfüllt somit ein Kriterium für eine potentielle Sensoranwendung, die derartige DWs z. B. als VIAs nutzt. Das zweite Kriterium, die Stabilität, ist ebenfalls erfüllt. Im betrachteten Temperaturbereich bis 220 °C konnte keine signifikante Degradation der DWs festgestellt werden. Es wurden zwei Messmethoden angewandt um die DW-Proben zu charakterisieren: Gleichstrommessungen mittels Elektrometer und Wechselstrommessung mittels Impedanzspektroskopie. Rechnet man die gefitteten Impedanzspektren in den DW-*I-U*-Kennlinien analog der Gleichstrommessungen um, so stimmen diese sehr gut überein und liefern nahezu identische Werte. Ihre prinzipielle Eignung zur Charakterisierung derartiger Sensorelemente konnten beide Methoden somit einwandfrei nachweisen, jedoch hat jede ihre Vor- und Nachteile.

Die Wechsellspannungsmessungen nutzen ein Impedanzspektrometer. Der Vorteil ist, dass die so gewonnenen komplexen Impedanzspektren sehr präzise sind und eine sehr viel höhere Informationstiefe als reine I - U -Kennlinien besitzen. Insbesondere ist es hierdurch möglich, Artefakte zu identifizieren, die in den I - U -Kennlinien kaum auffallen und nur schwer von einem normalen Verlauf zu unterscheiden sind. Um potentiell erhöhten Messunsicherheiten bei hohen Widerständen und/oder niedrigen Frequenzen entgegenzuwirken, empfiehlt es sich, das Setup um ein Dielektrisches Hochimpedanz-Interface zu erweitern. Der einzige Nachteil, den die komplexe Impedanzspektroskopie aufweist, ist der relativ hohe Zeitaufwand für die Messungen.

Dieses ist genau der große Vorteil, den die Gleichstrommessungen mittels Elektrometer aufweisen. Jedoch muss man hierbei sehr sicher sein, dass die Probe zum Einen gut kontaktiert ist und zum Anderen auch ansonsten gut präpariert ist und keine sonstigen Artefakte aufweist, da diese in den I - U -Kennlinien kaum auffallen.

Als Fazit kann man ziehen, dass die komplexe Impedanzspektroskopie das grundlegende Messverfahren sein sollte. Hat man am Anfang der Messkampagne Probe, Einbau und Mess-Setup durch Impedanzspektren, die den Erwartungen entsprechen, verifiziert, lassen sich die anschließenden Messungen problemlos mittels Elektrometer fortführen. Dies spart Messzeit, Ressourcen und ist schonender für Proben, bei denen Degradation zu befürchten ist. Spätestens jedoch am Ende der Messungen und empfohlen an kritischen Messpunkten, wie z. B. der Maximaltemperatur, sollte sich die Zeit genommen werden, diese Daten mittels Impedanzspektrometrie zu verifizieren. Abschließend sei ein Blick auf zukünftige Sensoranwendungen gerichtet. Die im LN gebildeten Domänen bzw. DW zeigen eine hohe Stabilität, sowohl thermisch als auch zeitlich. Die stark lokalisierten DW-Ströme weisen ausreichend hohe Leitfähigkeitsunterschiede zum Volumenmaterial auf um z. B. als VIAs genutzt werden zu können, und ermöglichen somit in Kombination mit gaselektiven Sensorschichten den Aufbau neuartiger Leitfähigkeitssensoren.

Literatur

- [1] B.M. Vul et al.: Encountering domains in ferroelectrics, *Ferroelectrics* (1973), 6, 29–31 DOI: 10.1080/00150197308237691
- [2] U. Yakhnevych et al.: High-temperature domain wall current in Mg-doped lithium niobate single crystals up to 400 °C, DOI: 10.48550/arXiv.2404.01214
- [3] C. Godau et al.: Enhancing the Domain Wall Conductivity in Lithium Niobate Single Crystals, *ACS Nano* (2017), 11(5), 4816–4824, DOI: 10.1021/acsnano.7b01199
- [4] C.S. Werner et al.: Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate, *Sci Rep* (2017) 7, 9862, DOI: 10.1038/s41598-017-09703-2
- [5] D. Feng et al.: Enhancement of second-harmonic generation in LiNbO₃ crystals with periodic laminar

- ferroelectric domains, *Appl Phys Lett* (1980) 37, 607–609, DOI: 10.1063/1.92035
- [6] J. Gössel: Domain Walls as VIAs in Nanoelectric Devices, Masterarbeit, TU Dresden, 2024
- [7] W. Zhang et al.: Erasable Ferroelectric Domain Wall Diodes, *Chinese Phys Lett* (2021), 38(1), 017701, DOI: 10.1088/0256-307X/38/1/017701
- [8] T. Kämpfe, et al.: Tunable Non-Volatile Memory by Conductive Ferroelectric Domain Walls in Lithium Niobate Thin Films, *Crystal* (2020), 10, 804, DOI: 10.3390/cryst10090804.
- [9] M.C. Wengler et al.: Ultraviolet light-assisted domain inversion in magnesium-doped lithium niobate crystals, *J Appl Phys* (2005), 98(6), 064104 DOI: 10.1063/1.2058184
- [10] C. Godau et al.: Enhancing the Domain Wall Conductivity in Lithium Niobate Single Crystals – Supporting Information, *ACS Nano* (2017), 11(5), 4816–4824, DOI: 10.1021/acsnano.7b01199
- [11] E.A. Eliseev et al.: Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors, *Phys Rev B* (2011), 83(23), 235313, DOI: 10.1103/PhysRevB.83.235313.
- [12] J. Ratzenberger et al.: Toward the reproducible fabrication of conductive ferroelectric domain walls into lithium niobate bulk single crystals, *J Appl Phys* (2024), 136, 104302, DOI: 10.1063/5.0219300
- [13] B. Hirschorn et al.: Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim Acta* (2010) 55, 6218–6227, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2009.10.065
- [14] J.R. Macdonald et al.: Fundamentals of impedance spectroscopy, in: E. Barsukov, J.R. Macdonald: *Impedance spectroscopy – Theory, experiment, and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005, 1–20, DOI: 10.1002/0471716243
- [15] M. Zahn et al.: Equivalent-circuit model that quantitatively describes domain-wall conductivity in ferroelectric LiNbO₃, *Phys Rev Appl* (2024) 21, 024007, DOI: 10.1103/PhysRevApplied.21.024007
- [16] S. Sanna, W.G. Schmidt: LiNbO₃ surfaces from a microscopic perspective, *J Phys: Condens Matter* (2017), 29, 413001, DOI: 10.1088/1361-648X/aa818d
- [17] P. Reichenbach et al.: Polaron-mediated luminescence in lithium niobate and lithium tantalate and its domain contrast, *Crystals* (2018), 8, 214, DOI: 10.3390/cryst8050214
- [18] J. Koppitz et al.: Thermal Dissociation of Bipolarons in Reduced Undoped LiNbO₃, *Europhys. Lett* (1987), 4, 1055–1059, DOI: 10.1209/0295-5075/4/9/017
- [19] O.F. Schirmer et al.: Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃, *J Phys: Condensed Matter* (2009), 21, 123201 (2009), DOI: 10.1088/0953-8984/21/12/123201

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung der Projekte FR1301/42-1/2, EN 434/49-1 und RU 2474/1-1 im Rahmen der Forschungsgruppe FOR5044 sowie dem Forschungszentrum Energie-Speichertechnologien.