
BESTRAHLUNGSINDUZIERTER MODIFIKATION
DER MATERIALPARAMETER
IN MAGNESIUMDOTIERTEM LITHIUMNIOBAT

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Lena Jentjens
aus Kleve

Bonn, 2010

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Maier
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Fiebig

Tag der Promotion: 01.10.2010

Erscheinungsjahr: 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Kristallstruktur und Symmetrie	3
2.2	Physikalische Eigenschaften von Lithiumniobat	3
2.3	Defekte in Lithiumniobat	5
2.3.1	Intrinsische Defekte	6
2.3.2	Extrinsische Defekte	7
2.3.3	Strahlenschäden	7
2.4	Koerzitivfeldstärke und Domänenwachstum	9
2.4.1	Domäneninversion	9
2.4.2	Internes Feld	10
2.4.3	Dynamik	12
3	Makroskopische Untersuchungen	15
3.1	Proben	15
3.2	Methoden	16
3.2.1	Probenbestrahlung	16
3.2.2	Interferometrische Messungen	20
3.2.3	Polen der Kristalle	25
3.2.4	Visualisierung von Domänen	28
3.2.5	Thermische Behandlungen	28
3.2.6	Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS)	29
3.3	Ergebnisse	32
3.3.1	Verfärbung	32
3.3.2	Positronen-Annihilations-Spektroskopie	33

3.3.3	Brechungsindex- und Dickenänderung	34
3.3.4	Leitfähigkeit	37
3.3.5	Polungsverhalten	42
3.4	Diskussion	47
3.4.1	Verfärbung	47
3.4.2	Positronen-Annihilations-Spektroskopie	48
3.4.3	Brechungsindex	48
3.4.4	Leitfähigkeit	51
3.4.5	Polungsverhalten	54
3.4.6	Fazit	56
3.4.7	Ausblick	57
4	Mikroskopische Untersuchungen	59
4.1	Proben	59
4.2	Methoden	59
4.2.1	Herstellung von Bestrahlungsmustern mit einem Verschiebeschlitz	59
4.2.2	Herstellung von Bestrahlungsmustern mit einem Mikrostrahl	60
4.2.3	Nachweistechniken für Bestrahlungsmuster	62
4.2.4	Herstellung von Domänenmustern	63
4.2.5	Nachweistechniken für Domänenmuster	65
4.3	Ergebnisse	67
4.3.1	Domänenwachstum und Nukleation	67
4.3.2	Bestrahlungsstrukturen mit dem Verschiebeschlitz	69
4.3.3	Bestrahlungsstrukturen mit dem Mikrostrahl	72
4.3.4	Domänenstrukturen	72
4.4	Diskussion	76
4.4.1	Domänenwachstum und Nukleation	76
4.4.2	Brechungsindexstrukturen mit dem Verschiebeschlitz	77
4.4.3	Bestrahlungsstrukturen mit dem Mikrostrahl	78
4.4.4	Alternative Methoden zur Erzeugung von Brechungsindexgittern	79
4.4.5	Domänenstrukturen	79
4.4.6	Alternative Techniken zur Domänenstrukturierung	80
4.4.7	Ausblick	81

5 Zusammenfassung	83
Literaturverzeichnis	85
Danksagung	95

1 Einleitung

Heute umspannen Lichtwellenleiter unseren Erdball und bilden das Rückrat globaler Kommunikation und Informationsübertragung. Eingeläutet wurde diese moderne optische Datenverarbeitung 1960 mit der Erfindung des Lasers [1] und hat sich seitdem rasant entwickelt. Um die Revolution des Lichtes weiter voran zu treiben hat sich ein ganzer Forschungszweig - die Photonik - entwickelt. Der Anwendungsbereich reicht von Informations- und Kommunikationstechnik über Medizin, Materialbearbeitung und moderne Beleuchtungstechnik bis hin zur Nanotechnologie.

Ein Material, das für diesen Forschungszweig eine immense Bedeutung hat, ist das künstlich hergestellte Lithiumniobat (LiNbO_3). Durch eine Veränderung der Materialeigenschaften, wie z.B. dem Brechungsindex, ist es Grundlage für holographische Speicher [2] und holographische Wellenlängenfilter in telekommunikativen Netzwerken [3]. Weitere Beispiele sind optische Wellenleiter, Modulatoren [4], integrierte Laser [5] und Interferometer [6, 7]. Für eine gezielte Modifikation des Brechungsindex nutzt man oftmals den photorefraktiven Effekt, der zu lichtinduzierten Brechungsindexänderungen im Kristall führt. Eine weitere Möglichkeit eine Brechungsindexänderung hervorzurufen ist die Ionenbestrahlung. Neben einer Ionenimplantation [8] ist auch eine Durchstrahlung des Kristalls möglich, die zu großvolumigen, langzeitbeständigen Brechungsindexänderungen führt [9].

Auch im Bereich der nichtlinearen Optik ist Lithiumniobat aufgrund seiner hohen nichtlinearen Koeffizienten, die sich zur Frequenzkonversion einsetzen lassen, von speziellem Interesse. Anwendungsgebiete sind frequenzmischende Prozesse wie zum Beispiel in optisch parametrischen Oszillatoren und insbesondere die Frequenzverdopplung, die eine Realisierung kurzweiliger Laserlichtquellen ermöglicht. Hierbei wird eine eingestrahlte Grundwelle der Frequenz ω zur zweiten harmonischen Oberschwingung mit der Frequenz 2ω angeregt („second harmonic generation“, SHG) [10]. Um einen effizienten Energieübertrag zu erzielen, muss der stetig anwachsende Phasenunterschied, der aus der chromatischen Dispersion entsteht, kompensiert werden. Ein besonders effektives Verfahren ist die Quasi-Phasenanpassung („quasi-phase-matching“, QPM) [10, 11], bei der sich die nichtlinearen Koeffizienten des Materials periodisch immer dann umkehren, wenn der Phasenunterschied zwischen Grundwelle und erzeugter Oberschwingung genau π beträgt. Bei sorgfältig abgestimmter Periodenlänge ist ein resonanter Energieübertrag in die frequenzverdoppelte Oberschwingung über lange Strecken möglich.

In ferroelektrischen Kristallen wie Lithiumniobat oder dem verwandten Lithiumtantalate kann der Vorzeichenwechsel der nichtlinearen Koeffizienten durch eine Änderung der Spontanpolarisierung erzielt werden. Bereiche, in denen die Spontanpolarisierung die gleiche Orientierung besitzt, werden als Domänen bezeichnet und können aufgrund der Kristallsymmetrie zwei antiparallele Orientierungen \uparrow und \downarrow annehmen.

Für die Herstellung von periodisch gepoltem Lithiumniobat („periodically poled lithium niobate“, PPLN) sind verschiedene Verfahren möglich. Die gängigste Methode nutzt ein äußeres elektrisches Feld, das beim Überschreiten der sogenannten Koerzitivfeldstärke E_C zu einer Umkehrung der Spontanpolarisierung führt [12]. Durch strukturierte Elektroden kann auf diese Weise ein periodisches Domänenmuster im Kristall induziert werden [12]. Alternativ können Domänen direkt mit fokussiertem Laserlicht geschrieben werden [13, 14] oder durch eine periodische Beleuchtung während des Polungsprozesses erzeugt werden [15, 16].

Ein gravierendes Problem bei den Anwendungen der nichtlinearen Optik ist der sogenannte „optische Schaden“, eine Auffächerung des Strahlprofils durch den photorefraktiven Effekt [17]. Um den photorefraktiven Effekt, den man sich bei anderen Anwendungen zunutze macht, gezielt zu unterdrücken werden verschiedene Ansätze verfolgt, bei denen man die Kristalle heizt [18] oder die Eisenstörstellen durch thermoelektrische bzw. thermooptische Verfahren entleert [19, 20]. Derzeit am weitesten verbreitet und effektivsten ist dabei die Methode die Kristalle mit Magnesium zu dotieren und so die Photoleitfähigkeit des Materials zu erhöhen [21–24]. Eine weitere Folge dieser Methode ist die Reduzierung der Koerzitivfeldstärke [25], was zu einer erschwerten Herstellung von PPLN führt, da einzelne Domänen leichter zusammenwachsen [26]. Auch die Defektdichte nimmt durch die Dotierung ab, so dass weniger Nukleationskeime im Material vorhanden sind, an denen eine Domäneninversion einsetzen kann. Insgesamt ist vor allem die Erzeugung kleiner PPLN-Strukturen sehr schwierig, so dass nach alternativen oder erweiterten Verfahren gesucht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Materialeigenschaften von Lithiumniobat durch die Bestrahlung mit schnellen, leichten Ionen beeinflusst. Den Schwerpunkt bildet dabei die Untersuchung von magnesiumdotiertem Lithiumniobat, dessen Dotierungsgrad hinreichend groß ist um den „optischen Schaden“ zu unterdrücken.

Es treten beispielsweise Modifikationen des Brechungsindex, des Polungsverhaltens und der Leitfähigkeit auf. Um das Verhalten dieser Änderungen zu beschreiben und auf eventuelle Ursachen schließen zu können, werden unter anderem umfangreiche Experimente zu Abhängigkeiten der Ionendosis, der zeitlichen und thermischen Stabilität sowie der Kristallstruktur durchgeführt.

Im zweiten Teil der Arbeit steht die Erzeugung mikroskopischer Strukturen im Vordergrund. Mit Hilfe eines Ionenmikrostrahls bzw. einer verschiebbaren Schlitzblende wird eine strukturierte Bestrahlung möglich, die ein Brechungsindexgitter im Kristall induziert. Auch die bestrahlungsunterstützte Herstellung von PPLN wird ausführlich untersucht. Der teilweise bestrahlte Kristall wird dazu mit strukturierten Elektroden verschiedener Perionenlängen gepolt.

2 Theoretische Grundlagen

Bereits seit 1928 ist das künstlich hergestellte Material Lithiumniobat [27] mit der chemischen Summenformel LiNbO_3 bekannt. Seine Herstellung geschieht mit Hilfe des Czochralski-Verfahrens, bei dem aus einer Schmelze von Li_2O und Nb_2O_5 zylindrische Boules gezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden auf diese Weise gefertigte LiNbO_3 -Proben verwendet, deren Eigenschaften im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

2.1 Kristallstruktur und Symmetrie

Der Curie-Punkt T_C gibt die Temperatur an, bei der die Wärmebewegung zu einer Zerstörung der ferroelektrischen Ordnung führt und der Kristall in die unpolare, paraelektrische Phase übergeht. Lithiumniobat hat eine Curie-Temperatur von etwa 1200°C und liegt somit bei Raumtemperatur in der ferroelektrischen Phase vor [28]. Beschreibt man die Richtungen im Kristall durch ein an der Einheitszelle ausgerichtetes, rechtshändiges Koordinatensystem (x, y, z) , besitzt LiNbO_3 entlang der z -Achse eine dreizählige Rotationssymmetrie sowie eine Spiegelsymmetrie und gehört somit zu der Raumgruppe $R3c$ sowie der Punktgruppe $3m$. Die ferroelektrische Kristallstruktur ist in Abbildung 2.1 dargestellt, dabei sind die Sauerstoffionen (O^{2-}) in verzerrter hcp-Konfiguration angeordnet, so dass die von ihnen aufgespannten Ebenen oktaedrische Zwischenräume bilden. Entlang der z -Achse, die in LiNbO_3 mit der kristallographischen c -Achse zusammenfällt, werden diese Zwischenräume abwechselnd mit Niob-Ionen (Nb^{5+}), Leerstellen (V) und Lithium-Ionen (Li^+) aufgefüllt. Aufgrund von elastischen Kräften im Kristall sind die Niob- und Lithium-Ionen entlang der c -Achse aus ihren symmetrischen Positionen verschoben, was zu einer Ladungsverschiebung innerhalb des Kristalls und somit zu einer spontanen Polarisierung P_S führt. Die Verschiebung der Anionen kann aufgrund der Kristallstruktur nur entlang der z -Achse erfolgen, wodurch LiNbO_3 zur Verschiebungsgruppe der ferroelektrischen Kristalle gehört. An den Oberflächen sorgen frei bewegliche Ladungsträger für eine Kompensation, so dass der Kristall nach außen elektrisch neutral bleibt.

2.2 Physikalische Eigenschaften von Lithiumniobat

Lithiumniobat besitzt eine Reihe interessanter Eigenschaften, von denen einige im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden sollen, so ist LiNbO_3 unter anderem:

piezoelektrisch: Die Verformung eines piezoelektrischen Kristalls führt zu einer Änderung der anliegenden elektrischen Spannung (Polarisation) bzw. umgekehrt.

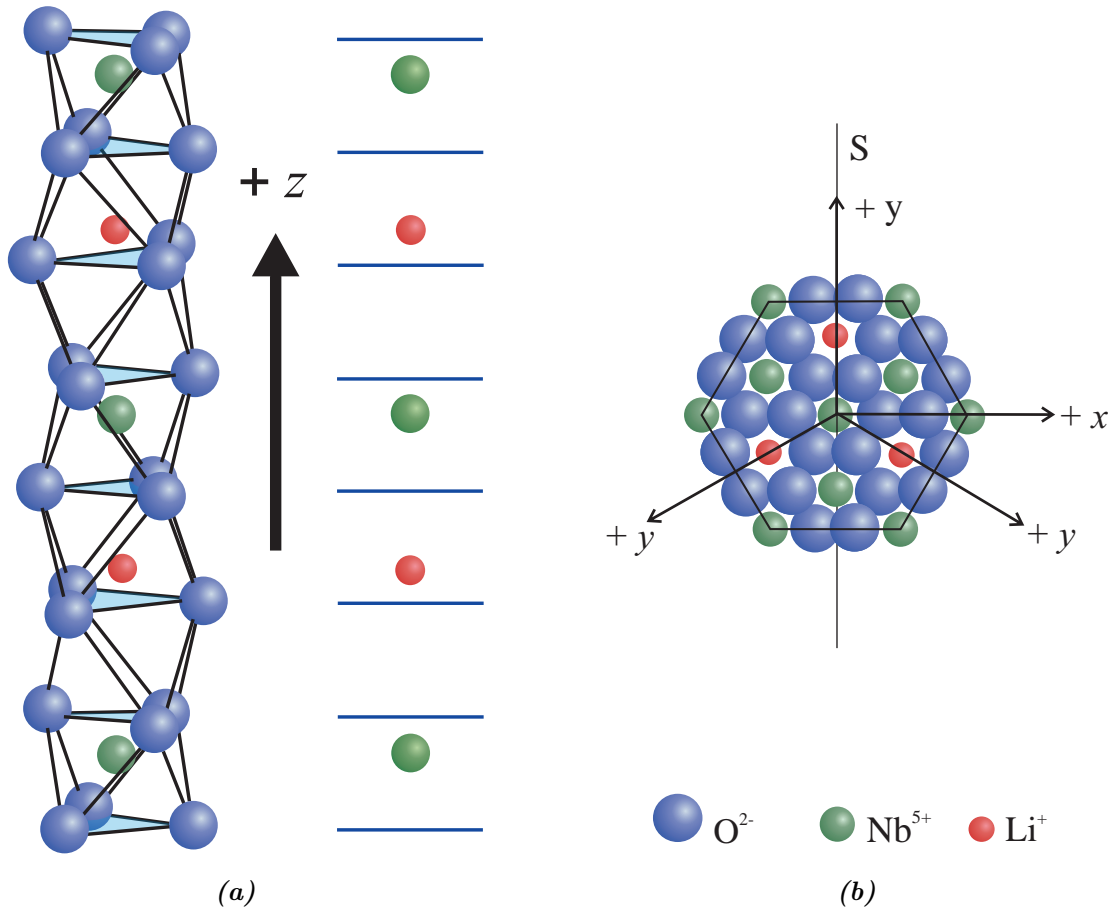


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von $LiNbO_3$ in der ferroelektrischen Phase: (a) zeigt die Positionen der Lithium- und Niobionen im Verhältnis zu den Sauerstoffebenen (nach [28]). Aufgrund der Ladungsverschiebung kommt es zu einer spontanen Polarisierung P_S entlang der kristallographischen z -Achse. (b) veranschaulicht durch Projektion der Atome auf die z -Seite (nach [29]). Aufgrund der Kristallsymmetrie bilden sich hexagonale Domänen.

pyroelektrisch: Der positive und der negative Ladungsschwerpunkt von pyroelektrischen Kristallen stimmen nicht überein, so dass sich eine Spontanpolarisierung bildet. Die Temperaturabhängigkeit dieser Spontanpolarisierung führt bei Temperaturänderungen zu pyroelektrischen Feldern.

ferroelektrisch: Ferroelektrika besitzen die Eigenschaft, dass sich die Richtung ihrer Spontanpolarisierung durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes invertieren lässt.

transparent: Der Transparenzbereich von $LiNbO_3$ reicht vom nahen UV (320 nm) bis hin zum IR (5600 nm). Bei kürzer werdenden Wellenlängen ($\lambda_{BK} \approx 319$ nm für kongruent schmelzendes $LiNbO_3$ [30]) weist das Absorptionsspektrum eine Bandkante auf, die sich je nach Kristallzusammensetzung verschiebt und mit der Lithiumkonzentration korreliert [15, 31]. Bei Wellenlängen im Bereich von $\lambda_{OH} \approx 2800$ nm werden im Kristall vorhandene OH^- -Bindungen zu Schwingungen angeregt und es entsteht ein Absorptionsmaximum im Spektrum, das auch als „OH-Peak“ bezeichnet wird. Eine Dotierung mit Magnesium verschiebt die Bandkante und den „OH-Peak“ [15].

doppelbrechend: Entlang der z -Achse polarisiertes Licht erfährt den außerordentlichen Brechungsindex n_e , senkrecht zur z -Achse polarisiertes den ordentlichen Brechungsindex n_o . Die Doppelbrechung

$$\delta n(\lambda, T) = n_e(\lambda, T) - n_o(\lambda, T) \quad (2.1)$$

hängt von der Lichtwellenlänge λ und der Temperatur T ab. Für die Beleuchtung von LiNbO_3 mit einem HeNe-Laser der Wellenlänge $\lambda = 633$ nm ergibt sich mit $n_e = 2,2028$ und $n_o = 2,2866$ eine negative Doppelbrechung δn [28].

elektro-optisch: Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an den Kristall wird dessen Brechungsindex verändert.

photorefraktiv: Der photorefraktive Effekt ist im Wesentlichen eine Erweiterung des elektro-optischen Effektes. Dabei bilden sich lichtinduzierte Raumladungsfelder, die dann über den elektro-optischen Effekt zu Brechungsindexänderungen führen. Als Anwendungen des photorefraktiven Effektes kommen beispielsweise holographische Datenspeicherung [32], Signalverarbeitung und die Erzeugung photonischer sowie diffraktiver Komponenten in Frage. Durch geeignete Dotierung, beispielsweise mit Fe, Cu oder Mn kann der Effekt gezielt verstärkt werden (vgl. Kapitel 2.3.2). Für Anwendungen in der nichtlinearen Optik sind die Einflüsse des photorefraktiven Effektes störend, was dem Phänomen auch den Namen „optischer Schaden“ einbrachte. Zur Unterdrückung des Effektes werden mehrere Ansätze verfolgt: Die Kristalle werden beispielsweise geheizt [18], dotiert [21] oder mit thermoelektrischen bzw. thermooptischen Verfahren behandelt [19, 20]. Jede dieser Methoden hat allerdings auch Nachteile, die je nach Anwendung zu erheblichen Problemen führen können.

optisch nichtlinear: Die nichtlineare Optik beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der Polarisierung. Für große Feldstärken (z. B. durch fokussierte Laserstrahlung) liefern auch Terme höherer Ordnung, die quadratisch vom elektrischen Feld abhängen, einen entscheidenden Beitrag. Optisch nichtlineare Materialien finden Anwendung beim Bau von optischen Schaltern, Bauelementen und Speichern. Besonders interessant ist der Einsatz im Bereich der Frequenzkonversion, der die Realisierung kurzwelligen Laserlichtes ermöglicht (z.B. von infrarotem 1064 nm zu grünem 532 nm Laserlicht).

2.3 Defekte in Lithiumniobat

Im Gegensatz zu dem theoretischen Modell eines idealen Kristalls existieren in einem realen Kristall Defekte, die im Wesentlichen in zwei Kategorien unterteilt werden können: Zum einen bildet der Kristall Gitterfehler aus, weil sie einen Entropiegewinn durch die entstehende Unordnung bringen. Diese aus dem Kristallinneren verursachten Defekttypen bezeichnet man auch entsprechend als intrinsische Defekte.

Zum anderen können von außen eingebrachte, sogenannte extrinsische Defekte, die Kristallstruktur beeinflussen.

Beide Defekttypen werden in den folgenden Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 für einen LiNbO_3 -Kristall beschrieben.

2.3.1 Intrinsische Defekte

Wie bereits erwähnt, wird LiNbO_3 mit Hilfe des Czochalski-Verfahrens aus einer Schmelze von Li_2O und Nb_2O_5 gezogen. Aufgrund der stärkeren Bindung des Nb^{5+} an das O^{2-} verglichen mit der Bindung des Li^+ an das O^{2-} entsteht ein Lithium-Defizit im Kristall [33]. Um einen homogenen Kristall ziehen zu können wird die Schmelze entsprechend angepasst und man erhält eine kongruent schmelzende Zusammensetzung mit einem Verhältnis von $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,945$.

Die durch den Lithiummangel entstehenden Fehlstellen werden teilweise durch Niobionen besetzt und als Antisite-Defekte bezeichnet. In der Ladungsbilanz besitzt das Nb^{5+} netto vier Ladungsträger mehr als das nominell einfach geladene Li^+ , was durch die Schreibweise $\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ gekennzeichnet wird. Die Ladungskompensation wird durch Lithiumfehlstellen $\text{V}_{\text{Li}}^{\bullet}$ erreicht, die sich um die Antisite-Defekte anlagern. Eine von KIM et al. [34] vorgeschlagene Verteilung der Lithiumfehlstellen um die Nb_{Li} Antisite-Defekte ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Durch die asymmetrische Verteilung um die Antisite-Defekte herum entstehen lokale Dipole, die beispielsweise bei der Domäneninversion eine zentrale Rolle spielen (vgl. Kapitel 2.4.2).

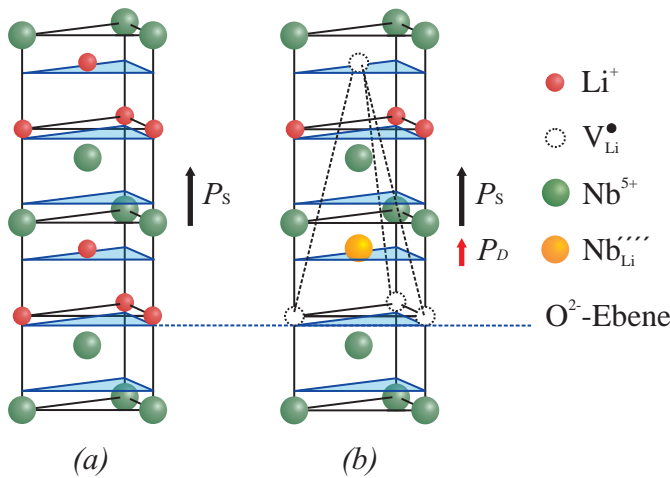


Abbildung 2.2: In Abbildung 2.2(a) ist die ideale Kristallstruktur von LiNbO_3 mit einem Verhältnis von $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$ gezeigt. Bei kongruent schmelzender Zusammensetzung kommt es aufgrund der veränderten Zusammensetzung zu $\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ Antisite-Defekten, die aus Gründen der Ladungskompensation von Leerstellen $\text{V}_{\text{Li}}^{\bullet}$ umgeben sind. Eine von KIM et al. [34] vorgeschlagene Anordnung zeigt Abbildung 2.2(b). Aufgrund der asymmetrischen Defektanordnung bildet sich ein lokaler Dipol.

Der große Vorteil von kongruent schmelzenden LiNbO_3 -Kristallen ist die einfache und preiswerte Herstellung. Mittlerweile ist aber auch die Herstellung nahezu stöchiometrischer Kristalle mit einem Verhältnis von $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$ möglich. Mit Hilfe der „double crucible Czochalski method“ (DCCZ) wird die Schmelzzusammensetzung während des Ziehens kontinuierlich angepasst und auf einem Wert von 58,5 mol% Li_2O gehalten [35]. Durch den Überschuss der Lithiumionen in der Schmelze werden die Lithiumfehlstellen $\text{V}_{\text{Li}}^{\bullet}$ und somit auch die $\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ Antisite-Defekte vermieden. Durch die völlig veränderte Defektstruktur ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften des Kristalls, wie beispielsweise die Curie-Temperatur [36] und die Koerzitivfeldstärke [37].

2.3.2 Extrinsische Defekte

Die durch Dotierung oder Verunreinigung verursachten Defekte nennt man extrinsisch. Aufgrund der vielen intrinsischen Defekte lässt sich vor allem kongruent schmelzendes Lithiumniobat gut dotieren. Verschiedene Dotierungsmaterialien, die die Eigenschaften des Kristalls unterschiedlich beeinflussen, sind möglich. Im sichtbaren Spektralbereich optisch aktive Zentren wie Fe, Cu oder Mn sorgen als Dotierungsmaterialien für einen besonders ausgeprägten photorefraktiven Effekt: Durch einen lichtinduzierten Ladungstransport bauen sich Raumladungsfelder auf, die den Brechungsindex modulieren [38, 39]. Dotierungen mit Mg, Zn oder In hingegen unterdrücken den photorefraktiven Effekt. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich mit Magnesium dotierte Proben benutzt. Dabei werden die Eigenschaften des Kristalls empfindlich durch den Dotierungsgrad beeinflusst. Die hier benutzten Proben haben eine Dotierung, die oberhalb des sogenannten „optical damage threshold“ liegt. Wie der Name schon sagt, wird damit die Schwelle beschrieben, ab der der optische Schaden unterdrückt wird. Bei kongruent schmelzendem Lithiumniobat liegt diese Schwelle bei etwa 5 mol% Magnesium, bei nahezu stöchiometrischem Material sind aufgrund der geringeren Defektdichte nur etwa 1,3 mol% erforderlich.

2.3.3 Strahlenschäden

Wenn schnelle, positiv geladene Ionen (z.B. ${}^3\text{He}$ mit 40 MeV) in einen Festkörper eindringen, erleiden sie aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Festkörper entlang ihrer Eindringtiefe einen Energieverlust $\frac{dE}{dx}$. Dieser Energieverlust kann im Wesentlichen in zwei Prozesse unterteilt werden: Elektronische und nukleare Wechselwirkungen.

Im Bereich mehrerer MeV/Nukleon dominiert die elektronische Wechselwirkung: Die Ionen dringen in den Festkörper ein und werden fast ausschließlich durch die Wechselwirkung mit den atomaren Elektronen des Festkörpers abgebremst. Ist die Energie der Ionen auf einige keV/Nukleon gesunken nimmt der Anteil der elastischen Stöße mit den Target-Kernen und somit eine direkte Verlagerung zu. Hat das Ion seine komplette Energie verbraucht, besitzt es keine Geschwindigkeit mehr und kann nicht weiter ins Material eindringen. Dieser Bereich, in dem die Ionen im Material steckenbleiben, wird auch als „Stopptiefe“ bezeichnet.

Der Energieverlust und die Reichweite können mit aufwändigen Monte-Carlo-Simulationen, z.B. mittels des Programms SRIM 2010, berechnet werden [40–42]. In Abbildung 2.3(a) ist der mit SRIM simulierte Energieverlust von 40 MeV ${}^3\text{He}^{2+}$ -Ionen in LiNbO_3 entlang der Probentiefe dargestellt. Dabei werden von dem Programm einige vereinfachende Annahmen gemacht: Das Targetmaterial wird als amorph und unbeschädigt angenommen. Auf diese Weise können mehrstufige Defektbildungsprozesse und der Einfluss der Kristallstruktur nicht berücksichtigt werden. Mit Hilfe dieser Annahmen kann auch die Reichweite der Ionen im Material simuliert werden (Abbildung 2.3(b)). Für 40 MeV ${}^3\text{He}^{2+}$ -Ionen ergibt sich in LiNbO_3 eine Reichweite von 515 μm , die unmittelbar hinter dem Bereich mit dem größten Energieverlust, dem sogenannten BRAGGPEAK (vgl. Abbildung 2.3) liegt. Die von SRIM simulierte Reichweite stimmt mit der realen Reichweite sehr gut überein.

Als Konsequenz der Ionenbestrahlung ergeben sich Strahlenschäden im Targetmaterial, die zu Veränderungen der Kristalleigenschaften führen. Ein zufriedenstellendes Modell,

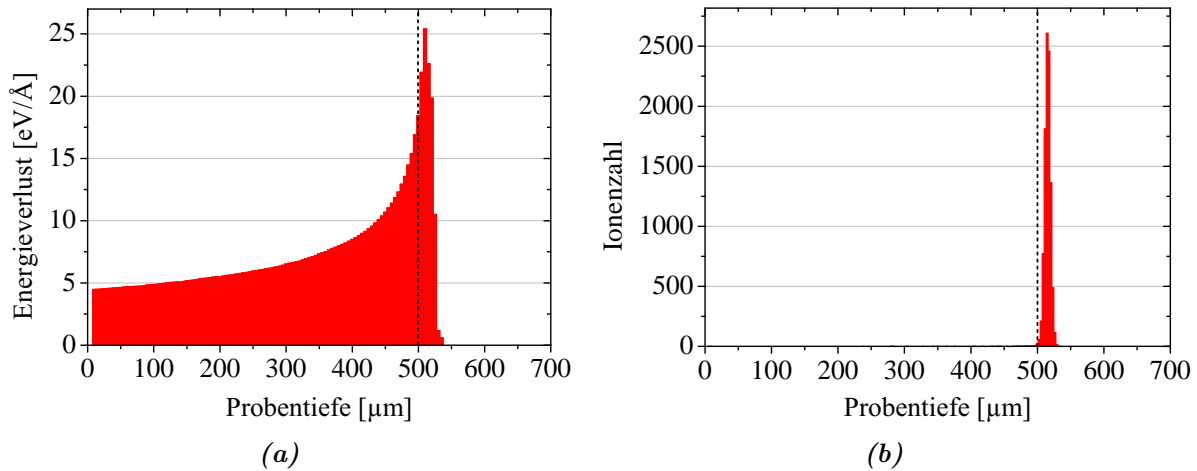


Abbildung 2.3: Mit dem Programm SRIM 2010 erzeugte Simulation des Energieverlustes (Abbildung 2.3(a)) und der Reichweite (Abbildung 2.3(b)) von 40 MeV ${}^3\text{He}^{2+}$ -Ionen im LiNbO_3 -Kristall entlang der Probentiefe [40]. Die senkrechte gestrichelte Linie gibt jeweils die verwendete Probentiefe von $500\ \mu\text{m}$ an.

das die bestrahlungsinduzierten Defekte ausführlich beschreibt, existiert noch nicht. Es gibt allerdings einige Ansätze, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:

Die Region der „Stopptiefe“, in der die Ionen ihre Energie hauptsächlich durch elastische Stöße mit den Atomen verlieren und damit direkte Verlagerungen erzeugen, wird seit Beginn der 80er Jahre intensiv untersucht. Die bestrahlungsinduzierten Defekte sind recht gut verstanden und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher behandelt. Deutlich komplizierter wird die Situation, betrachtet man den Bereich vor der „Stopptiefe“, in dem die elektronische Wechselwirkung dominiert. Hier werden im Wesentlichen zwei Ansätze für die Defektbildung angenommen: Das sogenannte „Coulomb explosion model“ und das „thermal spike model“.

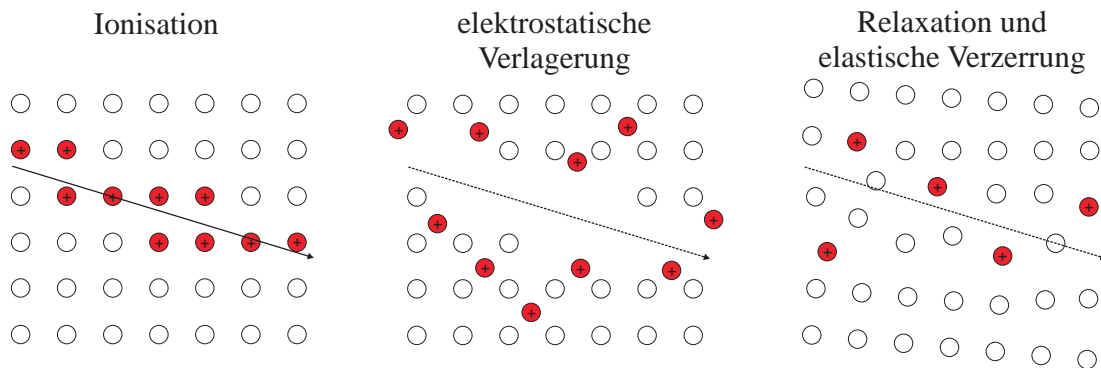


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des „Coulomb explosion model“ nach [43]. Dringen schnelle Ionen in einen Festkörper ein, kommt es zu einer Ionisation entlang der Flugbahn. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung kommt es zu Leerstellen und Zwischegitteratomen, die auch nach der Relaxation nur teilweise ausheilen.

Coulomb explosion model: Die in den Festkörper eindringenden Ionen führen zu einer Ionisation der Targetatome entlang ihrer Trajektorie, die aufgrund der Coulomb-Abstoßung der nun positiv geladenen Atomrümpfe zu Zwischengitteratomen und Fehlstellen führt. Diese Verlagerung wird dann durch Relaxation und elastische Verzerrung teilweise wieder ausgeglichen, dennoch bleibt eine gewisse Anzahl stabiler Defekte entlang der Flugbahn bestehen [43]. Dieser Prozess kann durch die BETHE-BLOCH-GLEICHUNG beschrieben werden [41, 42, 44] und führt in Isolatoren zu sogenannten „particle tracks“ (vgl. Abbildung 2.4), in deren Folge Gitterverzerrungen und Spannungsfelder im Kristall entstehen [43, 45].

In LiNbO_3 wird im Speziellen eine Diffusion von Lithiumatomen [46], insbesondere in den durchstrahlten Bereich hinein [45] vorgeschlagen.

Thermal spike model: Liegt das elektronische Bremsvermögen $\frac{\Delta E}{\Delta x}$ über einem gewissen Schwellwert, kann die Schmelztemperatur des Gitters lokal überschritten werden und der Kristall an dieser Stelle aufschmelzen und nach einem schnellen Abschrecken amorphisieren [47–52]. Auf diese Weise entstehen Amorphisierungskanäle im Bereich weniger Nanometer entlang der Trajektorie [47, 53]. Unterhalb des Schwellwertes für das elektronische Bremsvermögen lassen sich keine Amorphisierungskanäle finden, oberhalb der Schwelle nimmt die Anzahl und somit die Amorphisierung des Materials mit steigender Dosis zu [49]. Der Wirkungsquerschnitt der Schädigungen ist bei kleinen Ionengeschwindigkeiten systematisch höher als bei großen Geschwindigkeiten [50, 54].

Auch in LiNbO_3 entstehen durch die Ionenbestrahlung Amorphisierungskanäle. Diese können direkt durch die Ionen entstehen, wenn deren Energieverlust $\frac{\Delta E}{\Delta x}$ groß genug ist, wie beispielsweise bei schnellen, schweren Ionen wie Si, Cl, O, N, F im Energiebereich einiger MeV [8, 48, 55, 56]. Eine andere Möglichkeit ist die indirekte Erzeugung der Amorphisierungskanäle, wie sie bei der Bestrahlung mit schnellen, leichten He-Ionen beobachtet wird. Obwohl der Energieverlust $\frac{\Delta E}{\Delta x}$ der Ionen nicht groß genug ist um den Kristall direkt zu amorphisieren, können Amorphisierungskanäle beobachtet werden. Als Ursache kommen elastische Stöße des He mit den Targetatomen Nb und O in Frage, deren Energie bzw. Bremsvermögen nach dem Stoß groß genug ist um den Kristall zu amorphisieren [57].

2.4 Koerzitivfeldstärke und Domänenwachstum

2.4.1 Domäneninversion

Bereiche des Kristalls mit gleicher Polarisierungsrichtung P_S werden, in Analogie zum Ferromagnetismus als ferroelektrische Domänen bezeichnet. Anders als bei magnetischen Domänen können sich ferroelektrische Domänen nur in Richtungen ausbreiten, die mit dem Kristallgitter verträglich sind, was die hexagonale Form der Domänen erklärt. Aufgrund der Kristallstruktur sind in Lithiumniobat nur zwei antiparallele Orientierungen $\pm P_S$ entlang der z -Achse möglich. Man verzichtet daher auf eine vektorielle Beschreibung und spricht einfach von 180° -Domänen. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes entgegen der z -Achse ist es möglich die Spontanpolarisierung zu invertieren. Dabei werden, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, die Lithium-Ionen durch die Sauerstoffebene in das benachbarte Sauerstoffoktaeder gezwungen und die Niob-Ionen innerhalb der Sauerstoffoktaeder zur anderen Seite verlagert. Diesen Vorgang bezeichnet man dementsprechend als „Domäneninversion“ oder „Umpolen“. Die Feldstärke, bei der eine Inversion stattfindet nennt

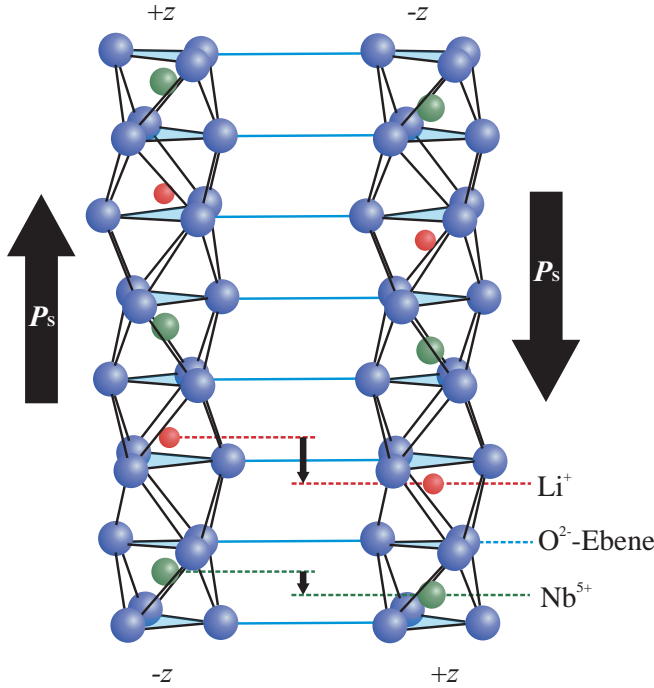


Abbildung 2.5: Domäneninversion: Durch Anlegen eines äußeren, elektrischen Feldes entgegen der z -Achse kann die Spontanpolarisierung P_S in LiNbO_3 invertiert werden. Dabei werden die Lithium-Ionen durch die Sauerstoffebene in das benachbarte Sauerstoffoktaeder gezwungen und die Niob-Ionen innerhalb der Sauerstoffoktaeder zur anderen Seite verlagert.

man Koerzitivfeldstärke E_C und ist im Falle von Lithiumniobat extrem hoch, wodurch der Effekt lange unentdeckt blieb und dem Material den Namen „frozen ferroelectric“ einbrachte [12, 58]. Die Werte der Koerzitivfeldstärken E_C für die unterschiedlichen Kompositionen von LiNbO_3 sind der Tabelle 2.1 zu entnehmen [15, 59, 60]. Einhergehend mit der Domäneninversion findet eine Umverteilung der Kompensationsladungsträger an den Oberflächen statt. Die dabei umverteilte Ladungsmenge Q ergibt sich aus der Polarisierung P_S mal der umgepolten Fläche A für beide Oberflächen und lässt sich als „Polungsstrom“ I messen:

$$Q = 2 \cdot P_S \cdot A \quad (2.2)$$

$$I = 2 \cdot P_S \cdot \frac{dA}{dt} \quad (2.3)$$

Die Spontanpolarisierung von Lithiumniobat ist dabei mit $P_S = 0,71 \text{ Cm}^{-2}$ gegeben [61]. Aus Symmetriegründen ändern sich bei einer Domäneninversion die Vorzeichen aller Kristalleigenschaften, die durch einen 1-, 3- oder 5-stufigen Tensor beschrieben werden. Insbesondere gilt dies für den elektrooptischen Tensor, dessen Eigenschaften man sich beispielsweise bei der Quasiphasenanpassung zunutze macht.

2.4.2 Internes Feld

Durch Richtungsänderung des angelegten, elektrischen Feldes kann die Domäneninversion sukzessive wiederholt werden, so dass eine Hysteresekurve entsteht. Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Hysteresekurve für einen idealisierten, eindomänigen LiNbO_3 -Kristall.

An den unbehandelten Kristall (virgin crystal) wird ein Feld entgegen der z -Achse angelegt und linear erhöht. Beim Überschreiten der Koerzitivfeldstärke $E_{C,v}$ werden die Domänen in *Vorwärtsrichtung* invertiert. Im weiteren Verlauf wird das Feld zunächst vermindert und

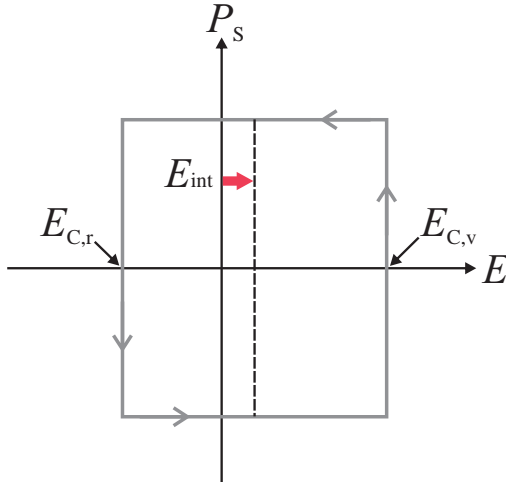


Abbildung 2.6: Asymmetrie der Hysterese: Aufgetragen ist die Spontanpolarisierung P_S gegen das angelegte elektrische Feld E für einen idealisierten, eindomänigen LiNbO₃-Krisall. Durch ein internes elektrisches Feld ist die Feldstärke, die zu einer Inversion der Spontanpolarisierung benötigt wird, in *Vorwärtsrichtung* $E_{C,v}$ deutlich größer als die Feldstärke $E_{C,r}$ in *Rückwärtsrichtung*.

dann in entgegengesetzter Richtung erhöht. Erst bei einer Feldstärke von $E_{C,r}$ findet die Inversion in *Rückwärtsrichtung* statt, so dass der Kristall seine ursprüngliche Polarisierung zurückerhält. Eine Erhöhung des elektrischen Feldes über die Koerzitivfeldstärke hinaus hat keinen weiteren Einfluss.

	$E_{C,v}$ [kV/mm]	$E_{C,r}$ [kV/mm]	E_{int} [kV/mm]
CLN	21,3	16,1	2,6
CLN:Mg	6,5	5,5	0,5
NSLN	6,5	5,5	0,5
NSLN:Mg	2,5	2,5	0,0

Tabelle 2.1: Angegeben ist die Koerzitivfeldstärke in *Vorwärts-* $E_{C,v}$ und in *Rückwärtsrichtung* $E_{C,r}$ und das daraus resultierende interne Feld E_{int} für eine nahezu stöchiometrische (NSLN) und eine kongruent schmelzende (CLN) Kristallzusammensetzung, jeweils mit und ohne Magnesiumdotierung [15, 59, 60]. Der Dotierungsgrad liegt bei den CLN-Proben bei etwa 5 mol% und bei den NSLN Proben bei etwa 1,3 mol% und liegt somit über der sogenannten „optical damage threshold“ (vgl. Kapitel 2.3.2). Der Fehler für die Koerzitivfeldstärken beträgt etwa 0,2 kV/mm.

Tabelle 2.1 gibt die Koerzitivfeldstärken von nahezu stöchiometrischem (NSLN) und kongruent schmelzendem (CLN) Lithiumniobat mit und ohne Magnesiumdotierung an, wie sie bereits von WENGLER und anderen gemessen wurden [15, 26, 37, 59, 60, 62, 63]. Dabei fällt auf, dass vor allem in kongruent schmelzenden Kristallen (CLN) $E_{C,v} > E_{C,r}$, was sich durch ein internes elektrisches Feld erklären lässt und als „Asymmetrie der Hysterese“ bezeichnet wird [58]:

$$E_{int} = \frac{1}{2} \cdot (E_{C,v} - E_{C,r}) \quad (2.4)$$

Die Ursache für dieses interne Feld wird in der Defektstruktur von LiNbO₃ vermutet [34, 64]. Polare Defekte, wie die von KIM et al. für kongruent schmelzende Kristalle vorgeschlagene Anordnung der V_{Li}^{\bullet} in Abbildung 2.2, führen zu einer erschwerten Inversion in *Vorwärtsrichtung*. Diese „frustrierten Defekte“ ändern ihre Anordnung durch eine Domäneninversion bei Raumtemperatur nicht, fungieren somit als Dipol und erleichtern die

Inversion in *Rückwärtsrichtung*. Für magnesiumdotierte, kongruent schmelzende Kristalle wird von YAO et al. eine ähnliche Defektanordnung vorgeschlagen, die jedoch aufgrund des geringeren Ladungsunterschiedes zwischen dem Li^+ und dem Mg_{Li} mit nur einer Lithiumfehlstelle $\text{V}_{\text{Li}}^\bullet$ auskommt und daher das interne Feld deutlich vermindert. In stöchiometrischen Kristallen ist die Defektdichte so gering, dass auch hier die internen Felder deutlich geringer ausfallen.

Des Weiteren unterscheiden sich die ersten beiden Polungszyklen und ihre Feldstärken, $E_{\text{C,v}}^{(1)}$ in Vorwärts- und $E_{\text{C,r}}^{(-1)}$ in Rückwärtsrichtung von allen Folgenden und werden daher immer gesondert betrachtet. Bei mehrmaligem Invertieren der Spontanpolarisierung verschieben sich außerdem erfahrungsgemäß die Werte für die Koerzitivfeldstärken, so dass die Anzahl der Inversionszyklen auf etwa 20 beschränkt werden sollte.

2.4.3 Dynamik

Anders als in Abbildung 2.6 für einen idealisierten, eindomänigen Kristall dargestellt, ändert sich die Polarisierung beim Überschreiten der Koerzitivfeldstärke nicht schlagartig. Es handelt sich vielmehr um einen dynamischen Prozess, der sich aus mehreren Stufen zusammensetzt:

Bei einer Erhöhung des elektrischen Feldes beginnt der Polungsprozess bereits vor dem Erreichen der Koerzitivfeldstärke mit der Ausbildung kleiner Nukleationskeime an der Oberfläche [65]. Diese wachsen sowohl in die Tiefe als auch im Querschnitt und können mit anderen Keimen verschmelzen. Dabei ist die Wachstumsgeschwindigkeit entlang der z -Achse deutlich größer, als die Ausbreitungsgeschwindigkeit entlang der x - und y -Achse [66], so dass nadelförmige Domänen entstehen. Mit dem Erreichen der Koerzitivfeldstärke setzt ein seitliches Wachstum ein, das durch die Bewegung der Domänenwand charakterisiert wird. Die Domänen wachsen aufgrund der Kristallsymmetrie in hexagonaler Form (siehe Abbildung 2.1(b)) [29] und stabilisieren sich nach einiger Zeit.

Eine Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten hat sich bereits mit den Prozessen der Domäneninversion [65, 67–69] im Allgemeinen und mit der Nukleationsdichte und dem Domänenwandwachstum im Speziellen beschäftigt, da diese Prozesse beispielsweise bei der Herstellung von PPLN von zentraler Bedeutung sind.

Die Nukleationsrate wird durch intrinsische Defekte oder Mikrodomänen an der Kristalloberfläche bestimmt [34, 66, 70]. Durch Messungen an dem verwandten Material Lithiumtantalat (LiTaO_3) konnte beobachtet werden, dass Nukleationskeime an linienförmigen Defekten an der Oberfläche entstehen. In Frage kommen hier entweder lokale Änderungen der Defektdichte oder lokale Änderungen der Spannung, die durch den piezoelektrischen Effekt zu Gradienten des elektrischen Feldes führen [71]. Auch wenn die Anzahl der Nukleationskeime für LiNbO_3 deutlich kleiner ist, sollten die Ursachen vergleichbar sein. Das Domänenwandwachstum wird durch den Polungsstrom charakterisiert. Man erkennt an der Kurvenform deutlich, dass es sich nicht (wie z.B. im Falle von LiTaO_3) um eine flüssige Bewegung handelt. Die Bewegung verläuft sprunghaft, was sich anhand sogenannter „Barkhausen-Pulse“ im Polungsstrom bemerkbar macht [72]. Erklärt wird diese unregelmäßige Bewegung durch den „Pinning-Effekt“: Dabei sind die sogenannten „pinning centers“ Regionen im Kristall, an denen die Domänenwand in ihrer Bewegung hängenbleibt [73]. Auf diese Weise breitet sich die Wand nur sprunghaft von einem „pinning center“ zum nächsten aus. Die Ursache für diese „pinning-centers“ ist noch nicht abschließend geklärt,

eine mögliche Ursache könnten Sauerstofffehlstellen sein, die bei der Kristallzucht entstehen. Eine andere Vermutung sind Schraubenversetzungen, deren Dichte von der Qualität der Kristallzucht abhängt [74] oder auch Nb_2O_5 Einschlüsse mit hoher Dichte, die mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop beobachtet wurden [75]. Ebenfalls in Frage kommen weitere Defekte, wie beispielsweise die Antisite-Defekte.

3 Makroskopische Untersuchungen

Dieser Teil der Arbeit behandelt die strahlungsinduzierten Änderungen wichtiger Kenngrößen wie des Brechungsindex n , der Spontanpolarisierung P_S sowie der Leitfähigkeit σ . Dabei geht es allgemein um großvolumige Effekte, ihr Verhalten und Verständnis.

3.1 Proben

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Proben werden aus Lithiumniobat-Wafern geschnitten und haben üblicherweise folgende Maße:

- die sogenannten x -cuts: $(x, y, z) = 0,5 \times 15 \times 16 \text{ mm}^3$
- die sogenannten z -cuts: $(x, y, z) = 16 \times 15 \times 0,5 \text{ mm}^3$

Durch Abschleifen einer Kante und die rechteckige Form können die Achsen später eindeutig identifiziert werden. Alle Kristalle werden vom Hersteller Yamaju Ceramics Co. Ltd. (Japan) bezogen und mit optisch polierten Oberflächen geliefert. Im Rahmen dieser Arbeit werden nahezu stöchiometrische Kristalle und Proben mit kongruent schmelzender Zusammensetzung untersucht. Da im Wesentlichen nur Kristalle mit einer Magnesiumdotierung oberhalb der Schwelle zur Unterdrückung des optischen Schadens untersucht werden, wird hier auf eine explizite Angabe der Kristallzusammensetzung verzichtet und es werden die in Tabelle 3.1 vorgestellten Abkürzungen verwendet.

Probenname	LiNbO ₃ -Zusammensetzung	Mg-Dotierung
CLN	kongruent schmelzend	0 mol %
CLN:Mg	kongruent schmelzend	5,0 mol %
NSLN	nahezu stöchiometrisch	0 mol %
NSLN:Mg	nahezu stöchiometrisch	1,3 mol %

Tabelle 3.1: Alle Proben stammen von dem Hersteller Yamaju Ceramics und weisen Unterschiede in Magnesiumdotierung und der Zusammensetzung auf. Da im Rahmen dieser Arbeit im Wesentlichen nur Kristalle mit einer Mg-Dotierung oberhalb der Schwelle zur Unterdrückung des optischen Schadens untersucht werden, wird auf eine explizite Angabe des Dotierungsgrades verzichtet.

Bei der Auswahl der Probendicke wurde darauf geachtet, dass die „Stopptiefe“ der Ionen außerhalb des Kristalls liegt. Auf diese Weise durchfliegen die Ionen den kompletten Kristall und Einflüsse des BRAGGPEAKS, wie eine erhöhte Brüchigkeit, werden vermieden.

Wie man den MONTE-CARLO-SIMULATIONEN entnehmen kann, liegt die Reichweite von 40 MeV ^3He -Ionen in Lithiumniobat bei etwa $515\ \mu\text{m}$ und somit außerhalb der Probe. Im Material selbst verbleiben nur etwa 8% der Ionen. Änderungen in der Kristallzusammensetzung haben nur geringen Einfluss auf die Reichweite, so dass eine Probendicke von $500\ \mu\text{m}$ für alle verwendeten Proben ausreicht.

3.2 Methoden

In diesem Abschnitt wird zunächst die Bestrahlung der Proben am Bonner Zyklotron beschrieben. Es folgen verschiedene Methoden zur Untersuchung der strahlungsinduzierten Änderungen sowie ein Verfahren zur thermischen Behandlung der Kristalle.

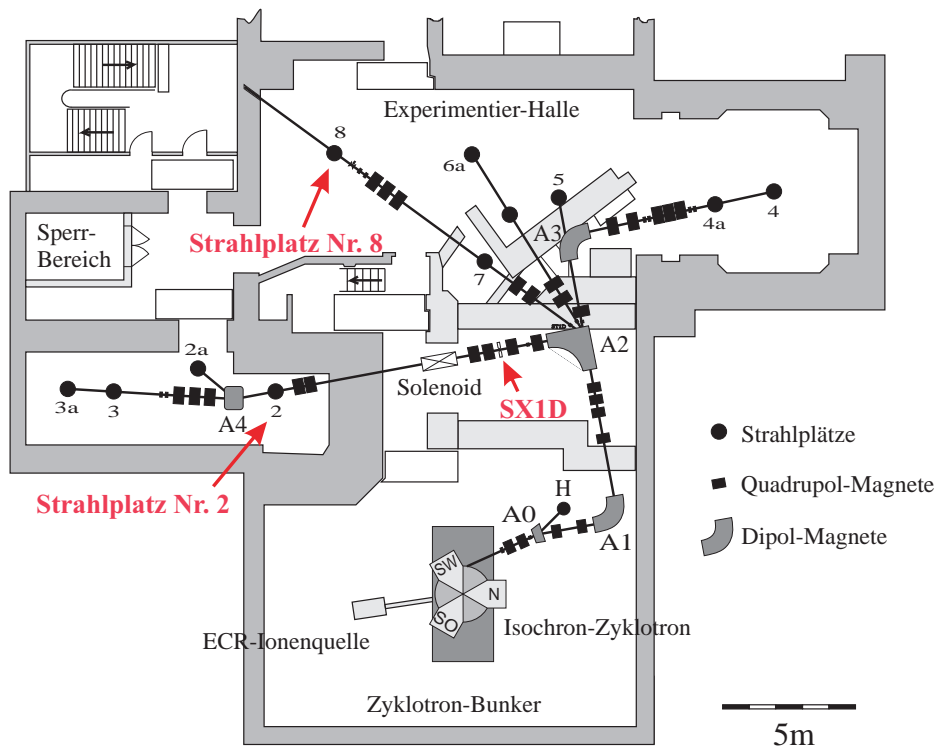


Abbildung 3.1: Strahlführung am Bonner Zyklotron (nach [76]). Im Rahmen dieser Arbeit werden die Strahlplätze 2 und 8 genutzt.

3.2.1 Probenbestrahlung

Die Bestrahlung der Proben wird am Bonner Isochron-Zyklotron des Helmholtz-Institutes für Strahlen- und Kernphysik durchgeführt [76]. Es werden $^3\text{He}^{2+}$ -Ionen mit einer Energie von etwa 40 MeV benutzt. Diese haben sich als besonders geeignet erwiesen, da sie die Aktivierung der LiNbO_3 -Probe durch das Entstehen langlebiger radioaktiver Isotope weitestgehend verhindern. Auf diese Weise ist ein zügiger Umgang mit den Proben möglich.

Eine schematische Zeichnung des Bonner Zyklotron ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die in der Quelle erzeugten Ionen gelangen durch die Strahlführung an die entsprechenden Strahlplätze. Dabei werden sie durch verschiedene Elemente, wie Magnete und Schlitze, geführt und geformt. Die komplette Strahlführung, samt der Experimente an den Strahlplätzen, ist evakuiert (etwa 10^{-5} mbar).

Automatischer Probenwechsler

Um mehrere Proben während einer Strahlzeit zu bestrahlen, wird ein Aufbau entwickelt, bei dem bis zu acht Proben auf einem Aluminiumteller befestigt werden können. Mittels eines PC-Programms kann der motorisierte Teller bewegt werden und so eine Probe nach der anderen in den Ionenstrahl gefahren werden.

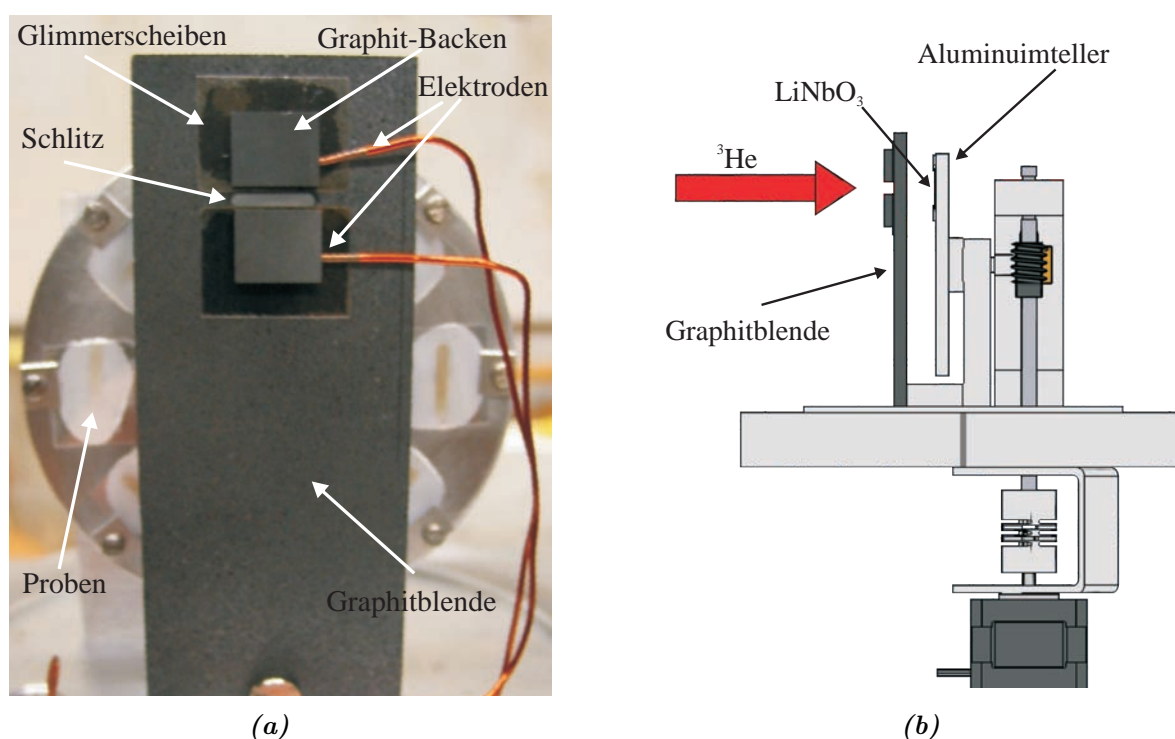


Abbildung 3.2: Bestrahlung mit ${}^3\text{He}$ -Ionen am Zyklotron: Die Proben werden mit Wärmeleitpaste an einem drehbaren Probenteller befestigt, der durch eine Steuerung verstellt werden kann. Auf diese Weise können bis zu acht Proben innerhalb einer Bestrahlung präpariert werden. Eine Graphitblende sorgt für die Abschirmung des dahinter befindlichen Aufbaus. Der Ionenstrahl wird durch den Schlitz auf die Proben gelenkt. Seine Lage lässt sich während der Bestrahlung durch zwei isolierte Graphitbacken oberhalb und unterhalb des Schlitzes kontrollieren, indem der auftreffende Ionenstrom gemessen wird.

Der in Abbildung 3.2 dargestellte Aufbau wird am Strahlplatz 8 des Zyklotrons eingebaut (siehe Abbildung 3.1). Zunächst wird der Ionenstrahl durch eine Öffnung in der Graphitblende gelenkt, dabei kann seine Lage über zwei isoliert angebrachte Graphitbacken neben der Öffnung kontrolliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden eine schlitzförmige (etwa $2 \times 11,5 \text{ mm}^2$) und eine kreisförmige Öffnung (Durchmesser 4 mm) verwendet.

Auf dem Aluminiumteller hinter der Blende werden die Proben mit Wärmeleitpaste kontaktiert und mit kleinen Klemmen zusätzlich fixiert. Ein Anschluss des elektrisch isolierten Tellers an ein Messgerät ermöglicht eine Strommessung, die zur Bestimmung der Dosis im folgenden Kapitel genutzt wird. Zusätzlich befindet sich ein Messwiderstand vom Typ PT-100 an dem Aluminiumteller, der die Temperatur bestimmt, die während der Bestrahlung an dem Teller anliegt.

Dosisbestimmung

Die Stärke der Bestrahlung ist ein entscheidender Parameter bei der Probencharakterisierung. Durch Messung des γ -Spektrums der Proben nach der Bestrahlung kann die Aktivierung bestimmt werden. Dazu wird einige Tage nach der Bestrahlung ein Spektrum der Probe mit einem Germaniumdetektor aufgenommen.

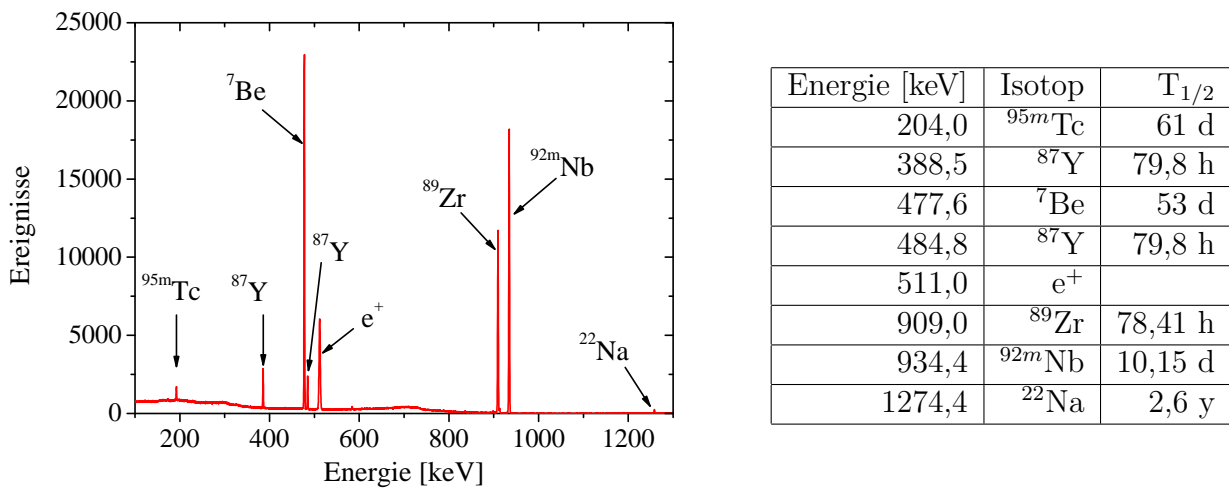


Abbildung 3.3: Gezeigt ist das Spektrum eines CLN:Mg Kristalls 18 Tage nach der Bestrahlung. Die am stärksten vertretenen Isotope sind gekennzeichnet und in der nebenstehenden Tabelle mit ihren Energien und Halbwertszeiten angegeben.

Abbildung 3.3 zeigt ein solches Spektrum und eine nebenstehende Tabelle, die die am stärksten vertretenen Isotope mit ihren Energien und Halbwertszeiten angibt. Zur Bestimmung der Probenaktivierung wird die Linie des metastabilen ^{92m}Nb benutzt (Abbildung 3.4):

Mithilfe der Halbwertszeit von $T_{1/2}=10$ Tage kann auf die Anfangsaktivität A_0 zurückgerechnet werden:

$$A_0 = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N(t) \cdot \exp\left(t \cdot \frac{\ln 2}{T_{1/2}}\right) \quad (3.1)$$

Diese Methode hat den Nachteil, dass sie erst nach der Bestrahlung angewendet werden kann. Die Parameter Strahlform und Intensität schwanken von Bestrahlung zu Bestrahlung, und sogar innerhalb einer Strahlzeit relativ stark. Somit ist es nicht möglich, den Kristall mit einer exakt vorgegebenen Stärke zu bestrahlen.

Um dieses Problem zu umgehen, soll der auf den Kristall treffende Strahlstrom direkt

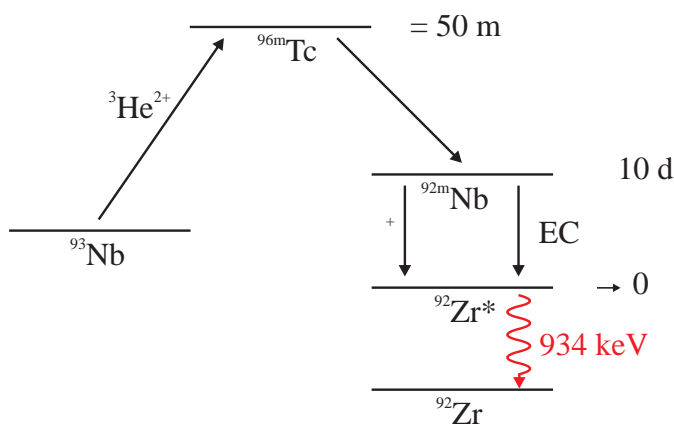


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer möglichen Kernreaktion bei der Bestrahlung von LiNbO_3 mit ${}^3\text{He}^{2+}$. Mit einer Halbwertszeit von etwa 10 Tagen [77] eignet sich der Zerfall des metastabilen ${}^{92m}\text{Nb}$ besonders gut für eine Dosisbestimmung. Anhand der γ -Linie bei 934 keV kann eine Anfangsaktivität A_0 bestimmt und so die Bestrahlungsdosis quantifiziert werden.

während der Bestrahlung gemessen und integriert werden. Die Messung direkt am Kristall ist technisch nicht realisierbar, da aber die Ionen den Kristall durchfliegen, ist eine Messung auf dem dahinter befindlichen Aluminiumteller (siehe Abbildung 3.2) möglich. Bei der Umrechnung des Stromes I in eine Ionendosis D wird berücksichtigt, dass die ${}^3\text{He}^{2+}$ -Ionen zweifach positiv geladen sind, Sekundärelektronen werden vernachlässigt:

$$D = \frac{I}{2 \cdot e} \quad (3.2)$$

Um die Qualität der so gewonnenen Ionendosen zu ermitteln, wird in Abbildung 3.5 die Aktivität gegen die Dosis aufgetragen. Da hier die Dosis noch nicht auf die Bestrahlungsfläche normiert ist, spricht man von der absoluten Dosis.

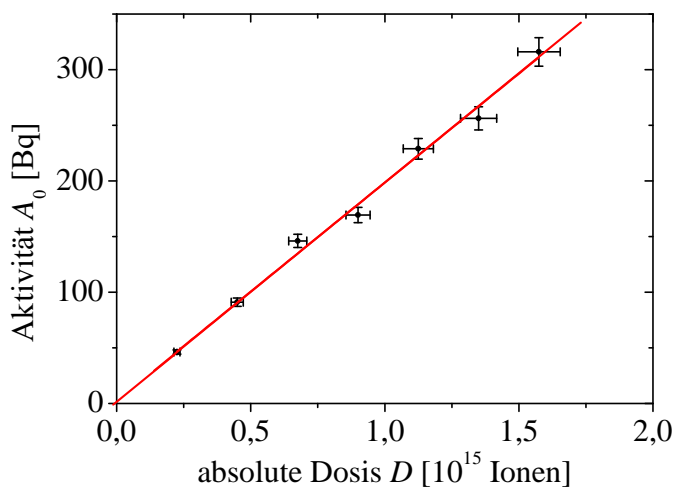


Abbildung 3.5: Aufgetragen ist die nach der Bestrahlung bestimmte Anfangsaktivität A_0 der Proben gegen die mittels Strommessung bestimmte Dosis D . Es besteht ein linearer Zusammenhang mit kleinen Fehlern.

Man erkennt deutlich einen linearen Zusammenhang mit geringen Fehlern. In dieser Arbeit werden die mit der oben beschriebenen Strommessung bestimmten Ionendosen angegeben und gegebenenfalls mittels der gewonnenen Eichung in Aktivitäten umgerechnet.

Fehlerbetrachtung

Die absolute Dosis kann relativ genau bestimmt werden. Der Fehler entsteht hier hauptsächlich aus der Unsicherheit bei der Stromintegration zu insgesamt etwa 5%. Unwesentlich ist hier der Verlust von 8‰ der Ionen, die im Material steckenbleiben und somit nicht zu der Messung beitragen.

Ein großes Problem entsteht durch die Inhomogenität des Strahlfleckes, der im Idealfall eine flache, gaußförmige Kurve sein sollte. In der Realität sieht dies oft anders aus und die Strahlform weicht von dieser Idealform ab oder verändert sich sogar während der Bestrahlung. Das so entstehende Dosisprofil kann nicht genau beschrieben werden, so dass stets nur die absolute bzw. über die Fläche gemittelt Dosis angegeben werden kann.

3.2.2 Interferometrische Messungen

Der folgende Abschnitt erläutert das Prinzip der interferometrischen Messungen, die zur Bestimmung der strahlungsinduzierten Änderungen benutzt werden:

Die Phase einer Welle der Wellenlänge λ hängt ab von der im Medium zurückgelegten Strecke d und dem Brechungsindex n .

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n \cdot d \quad (3.3)$$

Mit den beiden Beiträgen, die aus der Brechungsindexänderung $\Delta\Phi_n$ und der Dickenänderung $\Delta\Phi_d$ resultieren, ergibt sich die Gesamtphasenänderung $\Delta\Phi$:

$$\Delta\Phi_n(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d_0 \cdot \Delta n(x, y) \quad (3.4)$$

$$\Delta\Phi_d(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (n_0 - n_L) \cdot \Delta d(x, y) \quad (3.5)$$

$$\Rightarrow \Delta\Phi(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot [d_0 \cdot \Delta n(x, y) + (n_0 - n_L) \cdot \Delta d(x, y)] \quad (3.6)$$

Dabei ist d_0 die ursprüngliche Probendicke von 0,5 mm, $n_L = 1$ der Brechungsindex in Luft und $n_0 = 2,2866$ der ordentliche Brechungsindex von Lithiumniobat bei Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 633 nm [28].

Dickenänderung: Bestimmung der Phasenänderung durch Deformation der Oberfläche

Eine Dickenänderung Δd der Probe ist nicht direkt bestimmbar. Daher wird die Deformation der Oberflächen $\Delta\epsilon$ von Vorder- und Rückseite bestimmt und dann zur Dickenänderung zusammengesetzt. Die Verformung $\Delta\epsilon$ erzeugt für eine reflektierte ebene Lichtwelle eine räumlich verschiedene Phasendifferenz, die man bei der interferometrischen Messung bestimmt.

Abbildung 3.6 zeigt ein MICHELSON-Interferometer, mit dem sich die Phasenänderung bestimmen lässt: Der aufgeweitete Strahl einer LED ($\lambda = 650$ nm) wird am Strahlteiler ST in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Der abgebeugte Signalstrahl trifft auf die Probenoberfläche, wird an ihr reflektiert und läuft gerade zurück durch den Strahlteiler. Der

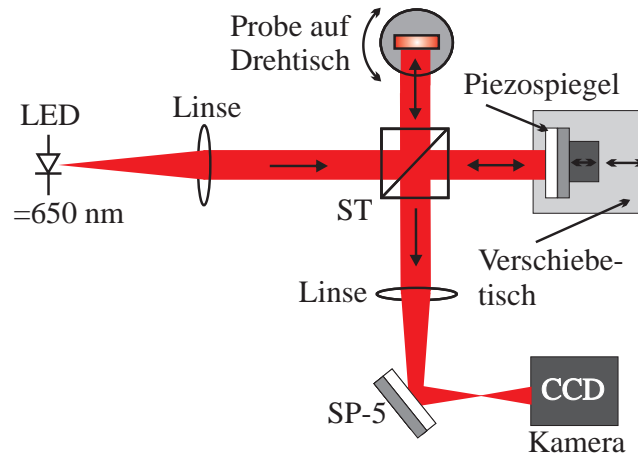


Abbildung 3.6: MICHELSON-Interferometer zur Messung der Dickenänderung. Es werden die aus Deformationen resultierenden Phasenänderungen der Vorder- und Rückseite separat gemessen und zur Dickenänderung zusammengesetzt.

Referenzstrahl läuft geradeaus auf den piezoelektrisch verstellbaren Spiegel, wird dort reflektiert und am Strahlteiler gebeugt. Die beiden interferierenden Teilstrahlen werden durch eine Linse mittels eines Spiegels (SP-5) in das Kameraobjektiv gelenkt. Verformungen der Oberfläche $\Delta\epsilon$ erzeugen dabei im Signalstrahl eine Phasendifferenz:

$$\Delta\Phi_\epsilon = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda_{LED}} \cdot \Delta\epsilon \quad (3.7)$$

Der zusätzliche Faktor 2 ergibt sich dadurch, dass die Lichtwelle vom Strahlteiler zur Probe und wieder zurück läuft. Da nur die Oberfläche vermessen wird, muss der Brechungsindex der Probe hier nicht berücksichtigt werden. Aufgrund der geringen Kohärenzlänge der LED von nur ca. $15 \mu\text{m}$ ist eine Überlagerung von Reflexen von Probenvorder- und -rückseite auszuschließen, so dass sich nur die Probenvorderseite im Interferenzbild bemerkbar macht. Ihre Deformation kann dann über die Phasenänderung bestimmt werden. Um die Deformation der Rückseite zu bestimmen, lässt sich der Probenteller um 180° drehen und die Messung kann wiederholt werden. Unter Berücksichtigung der Vorzeichen lassen sich die Deformationen von Vorder- und Rückseite zur Gesamtdickenänderung zusammenfassen. Eine zusätzliche Verformung durch eine Keiligkeit der Probe wird vernachlässigt, da die hier untersuchten Proben hinreichend planparallel sind.

Durch eine andere Anordnung der CCD-Kamera kann auch ein vergrößernder Maßstab von 4:1 erzielt werden, der für die Untersuchung kleiner Strukturen verwendet wird.

Brechungsindexänderung: Bestimmung der Gesamtphasenänderung

Durch eine getrennte Messung der Gesamtphasenänderung $\Delta\Phi$ und der Dickenänderung Δd , lässt sich die Brechungsindexänderung berechnen:

$$\Delta n(x, y) = \frac{\lambda}{2\pi \cdot d_0} \cdot \Delta\Phi(x, y) - \frac{n_0 - n_L}{d_0} \cdot \Delta d(x, y) \quad (3.8)$$

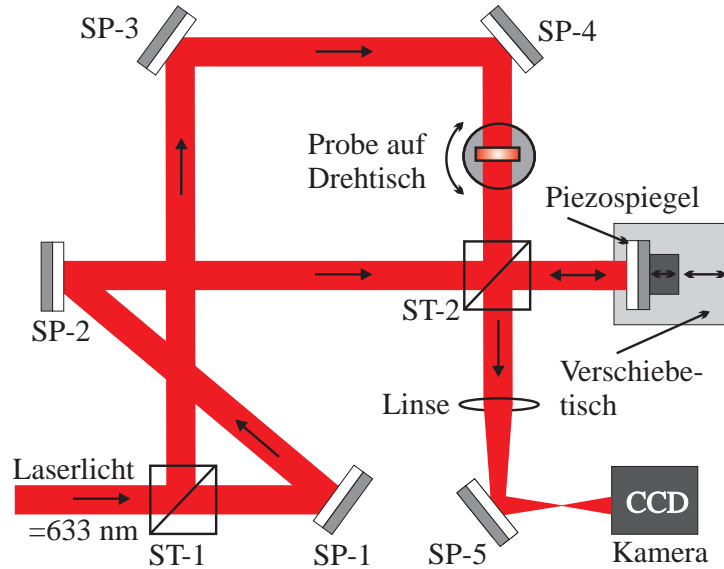


Abbildung 3.7: MACH-ZEHNDER-Interferometer zur Messung der Gesamtphasenänderung.

Die Dickenänderung kann wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben durch die Deformation der Oberflächen bestimmt werden. Zur Bestimmung der Gesamtphasenänderung $\Delta\Phi$ wird ein MACH-ZEHNDER-Aufbau, wie in Abbildung 3.7, benutzt. Der aufgeweitete Strahl eines HeNe-Lasers ($\lambda = 633 \text{ nm}$) trifft auf einen Strahlteiler ST-1 und wird dort in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Der abgebeugte Signalstrahl läuft über zwei Spiegel und tritt dann durch die Probe und den Strahlteiler ST-2. Der Referenzstrahl erreicht über zwei Spiegel und den Strahlteiler ST-2 einen piezoelektrisch verstellbaren Spiegel auf einem Verschiebetisch. Der am Piezospiegel reflektierte Strahl wird am Strahlteiler ST-2 abgebeugt und wird gemeinsam mit dem Signalstrahl durch eine Linse gebündelt und über einen Spiegel ins Kameraobjektiv einer CCD-Kamera mit 1280×1024 Pixeln und 8 Bit Intensitätsauflösung gelenkt. Die interferierenden Teilstrahlen können in Echtzeit auf einem Computer dargestellt werden. Durch Mehrfachreflexionen in der Probe kann es zu störenden Reflexen (FABRY-PEROT-Interferenz) kommen, die sich durch ein leichtes Verdrehen oder Verkippen der Probe verhindern lassen. Zu diesem Zweck lässt sich der Probenstisch sowohl vertikal als auch horizontal bewegen. Für den durch die Probe transmittierten Signalstrahl ist diese Versetzung vernachlässigbar klein.

Phasenbestimmung aus Interferenzbildern

Für die eigentliche Messung wird der piezoelektrisch verstellbarer Spiegel bei beiden Verfahren um einen festen Betrag verschoben, so dass die Phase des Referenzstrahls sich um θ ändert. Es werden drei Interferogramme mit folgenden Intensitätsverteilungen aufgenommen:

$$I_1 = a + b \cdot \cos(\Delta\Phi) \quad (3.9)$$

$$I_2 = a + b \cdot \cos(\Delta\Phi + \theta) \quad (3.10)$$

$$I_3 = a + b \cdot \cos(\Delta\Phi + 2\theta) \quad (3.11)$$

Hierbei ist a die Hintergrundintensität und b die Amplitude der Interferenzstreifen. Für die Gesamtphasenänderung $\Delta\Phi$ ergibt sich hieraus [78]:

$$\Delta\Phi = \arctan \left(\frac{(I_3 - I_1)(\cos \theta - 1) - (I_2 - I_1)(\cos 2\theta - 1)}{\sin \theta(I_3 - I_1) - \sin 2\theta(I_2 - I_1)} \right) \quad (3.12)$$

Der Arcustangens ist nur im Intervall $-\pi/2$ bis $+\pi/2$ definiert, was zu Unstetigkeiten führen kann. Um die Phase zu berechnen und das Phasenbild zu verstetigen wurde das Programm FRAN von T. R. Judge [79] benutzt. Um den Winkel θ zwischen den drei Interferogrammen zu bestimmen, misst man die Intensität an einer Stelle im Interferogramm, während die Steuerspannung des Piezospiegels in Schritten von einem Volt erhöht wird. Für die beiden Lichtquellen ergibt sich:

- $\theta_{\text{LED}} = 20,7^\circ$ pro 1 V Spannungsänderung
- $\theta_{\text{He-Ne}} = 21,6^\circ$ pro 1 V Spannungsänderung

Um Justagefehler zu berücksichtigen wird zuletzt noch eine Nullmessung im MACH-ZEHNDER-Aufbau durchgeführt, so dass sich am Ende einer Messung vier verstetigte Phasenbilder ergeben:

- Gesamtphasenänderung in Transmission
 - Gesamtphasenänderung der Nullmessung
- $$\left. \vphantom{\begin{matrix} \bullet \\ \bullet \end{matrix}} \right\} \Delta\Phi$$
- Phasenänderung bei Reflexion an der Vorderseite
 - Phasenänderung bei Reflexion an der Rückseite
- $$\left. \vphantom{\begin{matrix} \bullet \\ \bullet \end{matrix}} \right\} \Delta d$$

Aus diesen Bildern lassen sich dann Gesamtphasenänderung $\Delta\Phi$ und die Dickenänderung Δd bestimmen und dadurch, wie in Gleichung 3.8 gezeigt wurde, auch die Brechungsindexänderung Δn . Zu beachten ist, dass es sich bei den Größen Δd und Δn nicht um absolute Werte handelt, sondern um relative Änderungen, da nur eine Phasenänderung $\Delta\Phi$ gemessen wird und keine absolute Phase. Die Auswertung geschieht mit Hilfe der Software MATLAB: Durch den unbestrahlten Bereich der Probe, wird eine Referenzebene gelegt. Wie in Abbildung 3.8 können die strahlungsinduzierten Änderungen dann als Abweichung zu dieser Referenzebene abgelesen werden. Da die Dosis im bestrahlten Bereich nicht homogen verteilt ist, treten automatisch auch Inhomogenitäten der induzierten Änderungen auf. Somit kann jeweils ein maximaler Wert (Δn_{max}) und ein über die Bestrahlungsfläche gemittelter Wert ($\Delta n_{\text{gemittelt}}$) bestimmt werden.

Fehlerbetrachtung

Die Fehler entstehen zum Teil durch den Messaufbau selbst; so kann es beispielsweise zu einer Drift des Interferometers zwischen Transmissions- und Nullmessung kommen. Eine weitere Unsicherheit ist das Verschieben des Piezospiegels, hier können große Abweichungen auftreten, so dass der daraus bestimmte Winkel θ mit einem Fehler von $\pm 20^\circ$ angegeben werden muss. Sein Einfluss auf die Änderungen der Dicke und der Gesamtphase ist allerdings relativ gering. Die Messung der Dickenänderung Δd ist relativ genau, so dass der Fehler mit etwa $\delta\Delta d = \pm 0,1 \times 10^{-6}$ m angegeben werden kann. Für die Gesamtphasenänderung wird ein Fehler $\delta\Delta\Phi = \pm\pi/6$ angenommen. Die Brechungsindexänderung

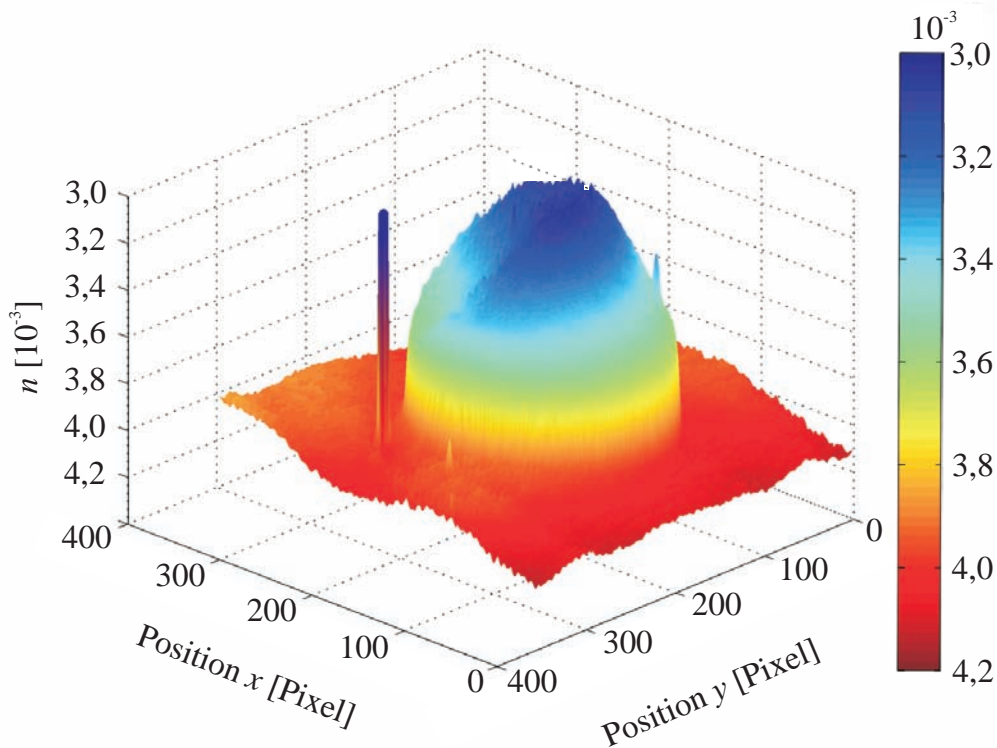


Abbildung 3.8: Ausgewertetes Brechungsindexprofil: Der Brechungsindex innerhalb der bestrahlten Fläche (Kreisblende) unterscheidet sich deutlich von den unbestrahlten Randbereichen. An der aus Darstellungsgründen invertierten Achse lässt sich eine Brechungsindexänderung von $\Delta n_{\max} = -1 \times 10^{-3}$ ablesen.

Δn wird sowohl durch die Fehler der Gesamtphasenänderung als auch durch die Fehler der Dickenänderung beeinflusst. Der Beitrag der Dickenänderung ist vernachlässigbar, so dass sich nach Fehlerfortpflanzung von Gleichung 3.8 ein Fehler $\delta\Delta n = \pm 1 \times 10^{-4}$ für die Brechungsindexänderung ergibt. Der Fehler für die über die Bestrahlungsfläche gemittelten Werte ($\Delta n_{\text{gemittelt}}$) kann deutlich kleiner abgeschätzt werden, da sich der Fehler der Gesamtphasenänderung größtenteils wegmittelt. Auf diese Weise ergibt sich ein Fehler von $\delta\Delta n = \pm 0,5 \times 10^{-4}$.

Möchte man die Ergebnisse der interferometrischen Messungen in Zusammenhang mit der Dosis stellen, entsteht durch die bereits in Kapitel 3.2.1 beschriebene Inhomogenität des bestrahlten Bereiches ein weiterer Fehler.

Für die ermittelten Maximalwerte Δn_{\max} bedeutet dies: Da über dem bestrahlten Bereich ein Dosisprofil liegt, kann der maximal induzierten Änderung eigentlich kein Dosiswert zugeordnet werden. Ordnet man der Änderung dennoch einen Dosiswert zu, wird der Fehler je nach Strahlfokussierung extrem hoch.

Für die gemittelten Werte $\Delta n_{\text{gemittelt}}$ ist dieser Effekt zu vernachlässigen. Da es sich in beiden Fällen um „Volumeneffekte“ handelt, besteht ein möglicher Fehler lediglich in der Annahme, dass die induzierte Änderung und die Dosis linear voneinander abhängen.

3.2.3 Polen der Kristalle

Um eine Spannung bzw. ein elektrisches Feld an den Kristall anzulegen, wird ein Aufbau wie in Abbildung 3.9(a) verwendet. Der Kristall wird zwischen zwei Silikon-O-Ringe geklemmt und in einem PMMA-Halter fixiert. Durch Bohrungen kann Wasser in den Raum zwischen Kristall und PMMA-Halter eingefüllt werden. Leitungswasser ist hinreichend leitend und sorgt für eine homogene Kontaktierung. Mit einer Hochspannungsquelle (Trek 20C Hochspannungsverstärker) können in diesem Halter Spannungen bis 20 kV überschlagnssicher angelegt werden, während mit einem empfindlichen Strommessgerät (Keithley 6514 Electrometer) der Strom bestimmt wird. Ein Überspannungsschutz schützt das Gerät vor Spannungsspitzen und Kurzschlüssen. Gesteuert wird der Aufbau über ein PC-Programm.

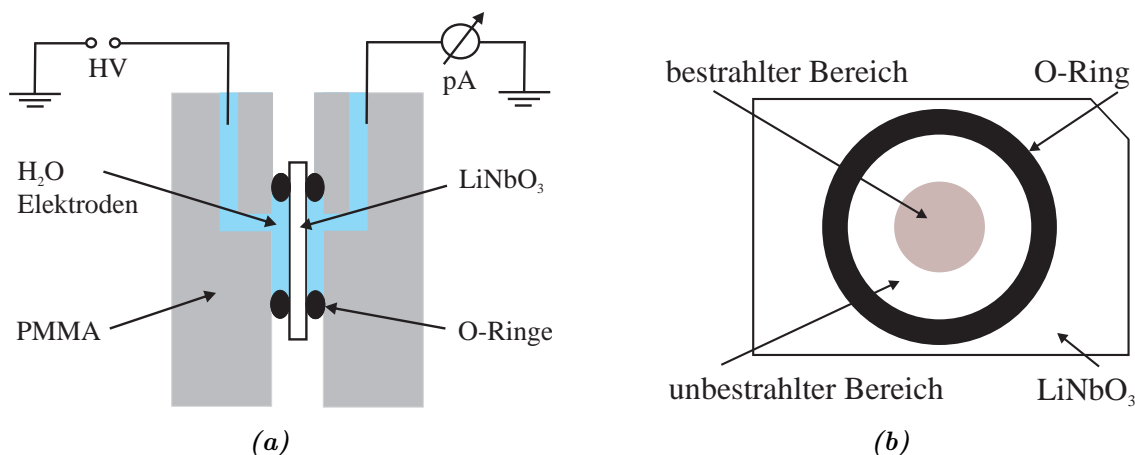


Abbildung 3.9: Aufbau zur Domäneninversion: (a) zeigt die schematische Darstellung des Probenhalters. Der Kristall wird zwischen zwei O-Ringen in einen PMMA-Halter eingebaut. Mittels Flüssigelektroden können Spannungen bis 20 kV angelegt und die Polungsströme gemessen werden. (b) zeigt die Ausrichtung der O-Ringe auf dem Kristall. Je nach Form der bestrahlten Fläche liegt diese komplett oder nur teilweise innerhalb der Kontaktierungsfläche.

Beim Ausrichten der O-Ringe auf dem Kristall, wie in Abbildung 3.9(b), ist darauf zu achten, dass der bestrahlte Bereich innerhalb der Kontaktierung liegt. Der Innendurchmesser der O-Ringe beträgt 8 mm, der durch das Anpressen auf etwa 8,2 mm vergrößert werden kann. Die Kontaktierungsfläche ergibt sich so zu $A_k = 50 - 52 \text{ mm}^2$.

Änderungen der Spontanpolarisierung werden von einer Umverteilung der Kompensationsladungsträger auf den Kristalloberflächen begleitet. Dieser in Kapitel 2.4.1 erläuterte Zusammenhang macht es möglich, die Domäneninversion anhand eines Polungsstromes zu charakterisieren. Mit dem in Abbildung 3.9(a) beschriebenen Halter ist es möglich Feldstärken anzulegen, die die Koerzitivfeldstärke überschreiten und somit den Kristall umzupolen. Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Methoden zur Domäneninversion benutzt, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Domäneninversion mit Spannungsrampen

Vom Rampenpolen spricht man, wenn die Spannung (bzw. die Feldstärke) linear erhöht wird. Da die Koerzitivfeldstärke von der Rampengeschwindigkeit abhängt [80], wird in dieser Arbeit die Spannung linear mit 5 V/s erhöht. Die Verwendung anderer Geschwindigkeiten (10 V/s und 50 V/s) erfolgt nur in Ausnahmefällen und wird an der entsprechenden Stelle explizit erwähnt. Abbildung 3.10 zeigt exemplarisch eine Rampe bei einer Geschwindigkeit von 5 V/s. Bei ausreichend hohen elektrischen Feldern kommt es zunächst zur Domänennukleation, bei weiterer Erhöhung zu einer großflächigen Domäneninversion wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben. Messbar ist die Domäneninversion durch den Polungsstrom, der durch die Umverteilung der Kompensationsladungsträger auf den Kristalloberflächen zustande kommt. In bestrahlten CLN:Mg-Proben lassen sich zwei Polungsintervalle erkennen, wie man in Abbildung 3.10 sehen kann. Das erste, bei E_C^b beginnende Intervall ist auf den bestrahlten Bereich zurückzuführen, das zweite, bei E_C^u einsetzende, rührt von dem nicht bestrahlten Bereich des Kristalls her [81]. Um die Koerzitivfeldstärken zu definieren, wird, ähnlich wie in [59], eine Stromschwelle von $0,2 \mu\text{A}$ festgelegt, bei deren Überschreitung das Polungsintervall beginnt. Diese Definition ist nur sinnvoll, wenn gleiche O-Ring-Größen und Rampengeschwindigkeiten beim Polen der Proben benutzt werden, da der Polungsstrom direkt von der umgepolten Fläche abhängt (vgl. Gl. 2.3).

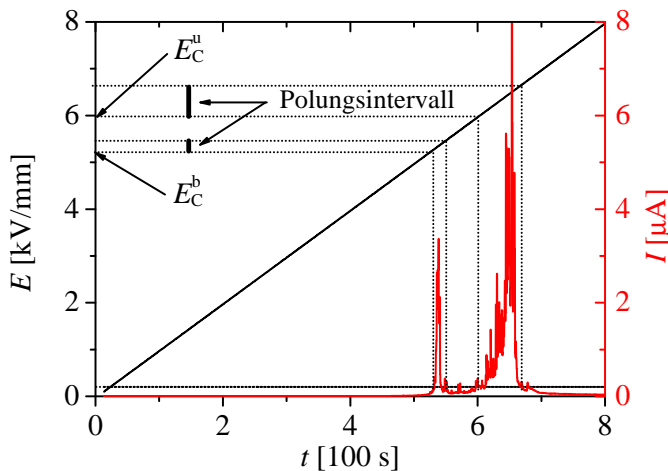


Abbildung 3.10: Typische Stromkurve einer Domäneninversion, bei der Teile des Kristalls bestrahlt wurden. Das erste, bei E_C^b beginnende Polungsintervall entsteht durch die Bestrahlung, das zweite, bei E_C^u beginnende, ist durch den unbestrahlten Bereich festgelegt. Die grau gepunktete Linie gibt den Schwellwert von $0,2 \mu\text{A}$ an, ab dem das Polungsintervall einsetzt.

Fehlerbetrachtung

Die Domäneninversion ist ein dynamischer Prozess, daher kommt es zu unterschiedlichen Kurven des Polungsstromes. Bei der Bestimmung der Koerzitivfeldstärke werden diese statistischen Schwankungen berücksichtigt, so dass sich insgesamt ein Fehler von $\pm 0,2 \text{ kV/mm}$ ergibt. Fehler aufgrund des apparativen Aufbaus sind vernachlässigbar klein.

Leitfähigkeitsmessung

Die elektrische Leitfähigkeit kann nicht direkt gemessen werden, sondern wird meist über die Abhängigkeit eines Stromes von einer angelegten Spannung bestimmt. Dabei ist der

Widerstand einer Probe mit der kontaktierten Fläche A_k und der Dicke d gegeben durch

$$R = \int_0^d \frac{\varrho(z)}{A_k} dz \quad (3.13)$$

wobei die Leitfähigkeit $\sigma(z)$ dem reziproken spezifischen Widerstand $\varrho(z)$ entspricht:

$$\sigma(z) = \frac{1}{\varrho(z)} \quad (3.14)$$

Nach dem OHMSCHEN GESETZ ergibt sich dann der Strom I bei einer anliegenden Spannung U zu:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U \cdot A_k}{\int_0^d \varrho(z) dz} = \frac{U \cdot A_k \cdot \sigma}{d} \quad (3.15)$$

Umstellen von Gleichung 3.15 ergibt für die Leitfähigkeit folgenden Zusammenhang:

$$\sigma(z) = \frac{\Delta I \cdot d}{\Delta U \cdot A_k} \quad (3.16)$$

Da Beiträge von unbestrahltem Material im Vergleich zu bestrahltem Material vernachlässigbar sind, wird nicht die gesamte kontaktierte Fläche A_k zur Berechnung der Leitfähigkeit benutzt, sondern lediglich die bestrahlte Kontaktfläche. Bei den Leitfähigkeitsmessungen wird üblicherweise eine Kreisblende mit einem Durchmesser von 4 mm benutzt, so dass sich eine Fläche von $A_k = 12,57 \text{ mm}^2$ ergibt. Um die Leitfähigkeit eines Kristalls zu bestimmen wird dann der Strom in Abhängigkeit der angelegten Spannung gemessen. Dazu wird der Kristall in den oben beschriebenen Aufbau 3.9(a) eingesetzt und die Spannung domänenstabilisierend angelegt. Eine typische Messkurve solcher Leitfähigkeitsmessungen zeigt Spannungs- und Stromwerte aufgetragen gegen die Zeit und ist in Abbildung 3.11 gezeigt.

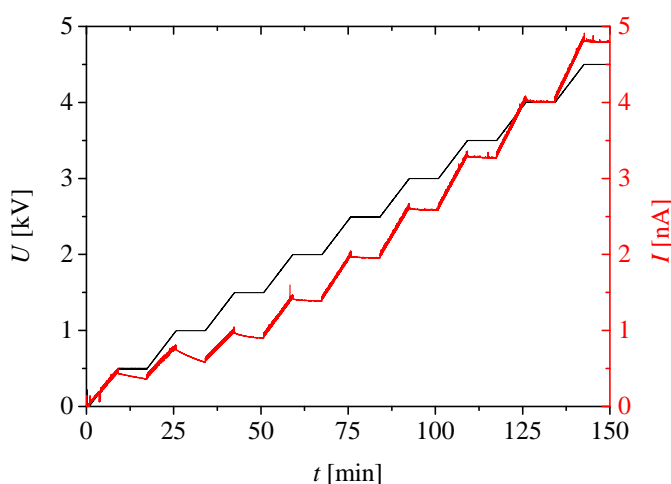


Abbildung 3.11: Leitfähigkeitsmessung: Die Spannung wird in Stufen von 0,5 kV erhöht und auf jeder Stufe einige Minuten konstant gehalten. Strom- und Spannungswerte jeder Stufe bilden einen Messpunkt.

Um dynamische Prozesse, wie z.B. durch den pyroelektrischen Effekt hervorgerufen, zu unterdrücken wird die Spannung stufenweise erhöht und dann für einige Minuten auf diesem Wert konstant gehalten. Typische Werte sind hierbei:

- Stufenschrittweite: 0,5 kV
- Rampengeschwindigkeit: 1 V/s
- Haltedauer: 5 min
- Spannungsendwert: 4,5 kV

Im weiteren Verlauf der Auswertung bilden die Werte von Strom und Spannung jeder einzelnen Stufe jeweils einen Messpunkt.

Fehlerbetrachtung

Statistische Messungen zeigen, dass der Fehler für diese Art der Messung sehr gering anzusetzen ist. Da eine Stufe eine gewisse Zeit bei einer vorgegebenen Spannung gehalten wird können die dynamischen Prozesse abklingen. Für kleine Spannungen kann jedoch der Fall eintreten, dass sich auch am Ende der Stufe noch kein konstanter Wert eingestellt hat (siehe Abbildung 3.11). Diese Werte werden im weiteren Verlauf der Auswertung vernachlässigt. Liegen Spannungen oberhalb von 2 kV an der Probe, kann der Strom mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ nA angegeben werden. Die Berechnung des Leitfähigkeitsfehlers ergibt sich aus Gaußscher Fehlerfortpflanzung von Gleichung 3.16. Fehler in der Kristalldicke sind vernachlässigbar klein und für die bestrahlte, kontaktierte Fläche wird eine Ungenauigkeit von $\pm 1,5$ mm² angenommen.

3.2.4 Visualisierung von Domänen

In diesem Teil der Arbeit wird die Spannungsdoppelbrechung zur Visualisierung von Domänenwänden eingesetzt. Dabei wird ausgenutzt, dass es bei der Inversion benachbarter Domänen an den Grenzen zu hohen mechanischen Spannungen kommt, da sich die Polarisationsrichtung innerhalb weniger Gitterkonstanten umkehrt. Diese Spannungen lassen sich durch zwei zueinander gekreuzte Polarisatoren sichtbar machen [66]. Der große Vorteil dieser nicht destruktiven Methode ist die Möglichkeit den Polungsvorgang und somit die Domänenwandbewegung in Echtzeit zu visualisieren. Ein Nachteil ist die geringe räumliche Auflösung von nur etwa 100 μ m.

3.2.5 Thermische Behandlungen

Eine thermische Behandlung der Proben, die auch als „Tempern“ bezeichnet wird, kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Hier wird das Verfahren der isothermen Erholung verwendet: Die Proben werden in einen vorgeheizten Ofen gelegt und am Ende der Temperdauer instantan entfernt, so dass sie bei Raumtemperatur zügig abkühlen. Nach jedem Tempersschritt werden die gewünschten Messungen vorgenommen und die Probe erneut in den Ofen gelegt. Die Dauer im Ofen erhöht sich bei jedem Tempersschritt und wird zu der Gesamttemperdauer t_{absolut} addiert.

3.2.6 Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS)

Die Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) wird seit dem Ende der 60er Jahre für den Nachweis von Gitterfehlern in Festkörpern [82] genutzt und ist heute eine gängige Methode zur zerstörungsfreien Materialprüfung [83].

Methode

Im Laufe der Zeit hat sich unter anderem ^{22}Na mit einer maximalen Energie von 544 keV und einer Halbwertszeit von 2,6 Jahren als Positronenquelle für den Laborgebrauch etabliert. Die von der Quelle erzeugten Positronen verlieren beim Eindringen in den Festkörper durch verschiedene hoch- und niederenergetische Streuprozesse innerhalb weniger Pikosekunden ihre gesamte kinetische Energie. Nachdem diese Thermalisation abgeschlossen ist, diffundiert das Positron durch den Festkörper. Während seiner Lebensdauer legt es Diffusionsweglängen von einigen 100 nm zurück und rastert somit etwa 10^6 Atompositionen ab, bevor es an einem Ort mit attraktivem Potential mit einem Elektron annihiliert. Je geringer die Coulomb-Abstoßung mit den positiv geladenen Atomrümpfen, desto attraktiver ist die Potentiallandschaft des Festkörpers für das Positron. Zwischengitterplätze und besonders Gitterdefekte, wie Leerstellen, bilden anziehende Potentiale, deren Einfang- und Entweich-raten durch sogenannte Trapping-Modelle beschrieben werden können [82, 84–87]. Am Ende seiner Lebensdauer annihiliert das Positron dann mit einem Elektron, wobei die gesamte Energie in γ -Strahlung umgewandelt wird. Dabei ist der Zerfall in zwei γ -Quanten der wahrscheinlichste, alle anderen sind stark unterdrückt [87].

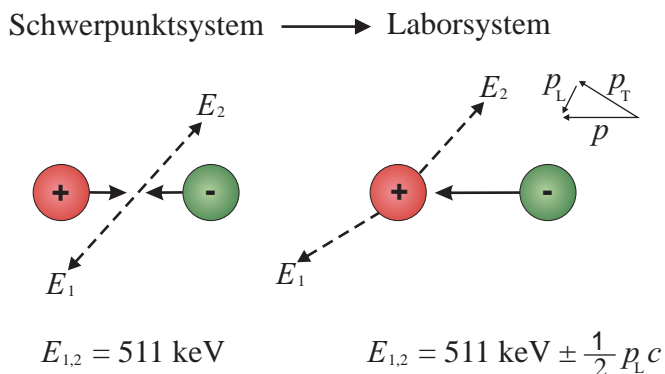


Abbildung 3.12: Beim Übergang in das Laborsystem kann der Positronenimpuls bei der Annihilation von e^+ und e^- vernachlässigt werden. Der Longitudinalimpuls des Elektron p_L bewirkt eine Dopplerverbreiterung des Annihilationspeaks, während der Transversalimpuls p_T zu einer Störung der 180° -Winkelkorrelation führt.

In Abbildung 3.12 ist die Annihilation von Positron und Elektron im Schwerpunkt- und Laborsystem dargestellt. Im Schwerpunktsystem findet die Annihilation unter Aussendung zweier γ -Quanten mit einer Energie von 511 keV unter einem Winkel von 180° statt. Beim Übergang in das Laborsystem muss der Impuls der Teilchen berücksichtigt werden. Aufgrund seiner geringen thermischen Energie bei Raumtemperatur kann der Impuls des Positrons gegenüber dem Impuls des Elektrons vernachlässigt werden. Der Elektronenimpuls besteht aus einem longitudinalen und einem transversalen Anteil: Die Longitudinalkomponente ist für die Dopplerverbreiterung des Annihilationspeaks verantwortlich. Die 511 keV-Zerstrahlungslinie wird dabei um $\Delta E = \frac{1}{2} p_L c$ symmetrisch verbreitert, wobei p_L den Longitudinalimpuls des Elektrons angibt. Die Transversalkomponente hingegen führt zu einer Abweichung der 180° -Winkelkorrelation der beiden γ -Quanten [88].

Die Linienform des 511 keV-Peaks hängt also ganz empfindlich von dem Elektronenimpuls ab. Auf diese Weise lässt sich unterscheiden, mit welcher Art von Elektron das Positron zerstrahlt. Befindet sich das Positron am Ende seiner Lebensdauer im Zwischengitter, so wird es mit größter Wahrscheinlichkeit mit einem kernnahen Elektron annihilieren. Kernnahe Elektronen besitzen einen hohen Impuls, wodurch der Flächenanteil A_W in den Flügeln des Annihilationspeaks ansteigt (Abbildung 3.13). Gefangen in einer Leerstelle hingegen ist die Wahrscheinlichkeit für eine Zerstrahlung des Positrons mit einem Valenzelektron am größten. Diese besitzen einen niedrigen Impuls, so dass der zentrumsnahe Flächenanteil A_S ansteigt.

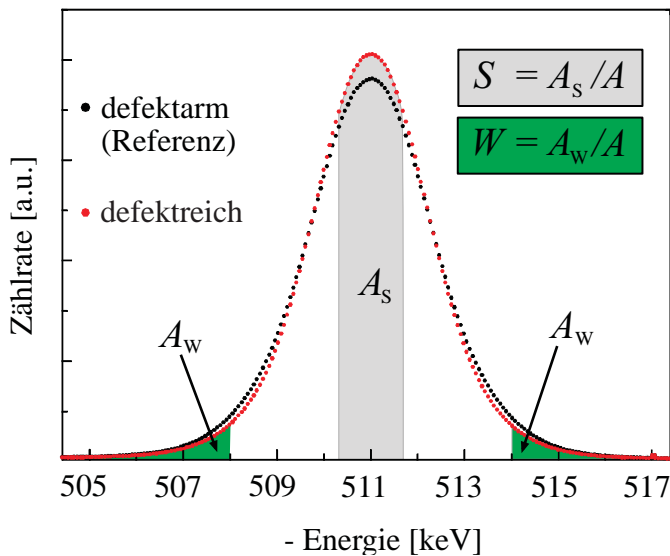


Abbildung 3.13: Am Beispiel einer Eisenprobe wird hier der Unterschied in der Linienform des 511 keV-Annihilationspeaks zwischen einer defektarmen Referenzprobe und einer defektreichen Probe verdeutlicht. Im Fall der defektreichen Probe ist der Peak schmaler, da die Positronen in Leerstellen mit impulsarmen Leitungselektronen annihilieren und so die Dopplerverbreiterung geringer wird. Der Parameter S (bzw. W) ergibt sich aus dem Quotienten des Flächenanteils A_S (bzw. A_W) und der Gesamtfläche A .

Um aus der Dopplerverbreiterung eine Aussage über die Fehlstellendichte im Festkörper zu erhalten, werden die Parameter S und W eingeführt, die in Abbildung 3.13 veranschaulicht sind. Der S -Parameter (shape-parameter) gibt das Verhältnis zwischen einem Flächenanteil in Zentrumsnähe und der Gesamtfläche an und ist somit ein Indikator für den Anteil der Positronen, die mit Valenzelektronen annihilieren. Der W -Parameter (wing-parameter) hingegen gibt das Verhältnis der Flügel zur Gesamtfläche an und ist so ein Maß für die Zerstrahlung mit kernnahen Elektronen. Beide Parameter sind stark von den gewählten Flächengrenzen abhängig und werden daher meist in Bezug auf eine Referenzprobe angegeben. Die Größen des S - und des W -Parameters werden dann als relativer S -Parameter bzw. relativer W -Parameter angegeben [89, 90].

Bonner-Positronen-Mikrosonde

Der schematische Aufbau der Bonner-Positronen-Mikrosonde ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Sie besteht aus einem modifizierten Rasterelektronenmikroskop (REM) und einer ^{22}Na Positronenquelle mit kleinem Phasenraum [91]. Elektronen- und Positronenquelle liegen sich gegenüber, mit einem Magnetprisma in ihrer Mitte. Da sich die physikalischen Eigenschaften von Elektronen und Positronen nur durch das Ladungsvorzeichen unterscheiden, ist es möglich beide Strahlen um die entsprechenden 90° gedreht in die

Säule des Rasterelektronenmikroskops zu lenken. Im Elektronenbetrieb kann durch Abrastern der Probenoberfläche die Lage der Probe zum Strahl identifiziert werden. Bei der eigentlichen Messung, die im Positronenbetrieb stattfindet, kann daher auf ein Abrastern verzichtet werden um Linsenfehler höherer Ordnung zu vermeiden. Um ortsaufgelöst messen zu können wird die Probe auf einem Motortisch unter dem Strahl verfahren und die Annihilationsstrahlung von einem Ge-Detektor aufgezeichnet.

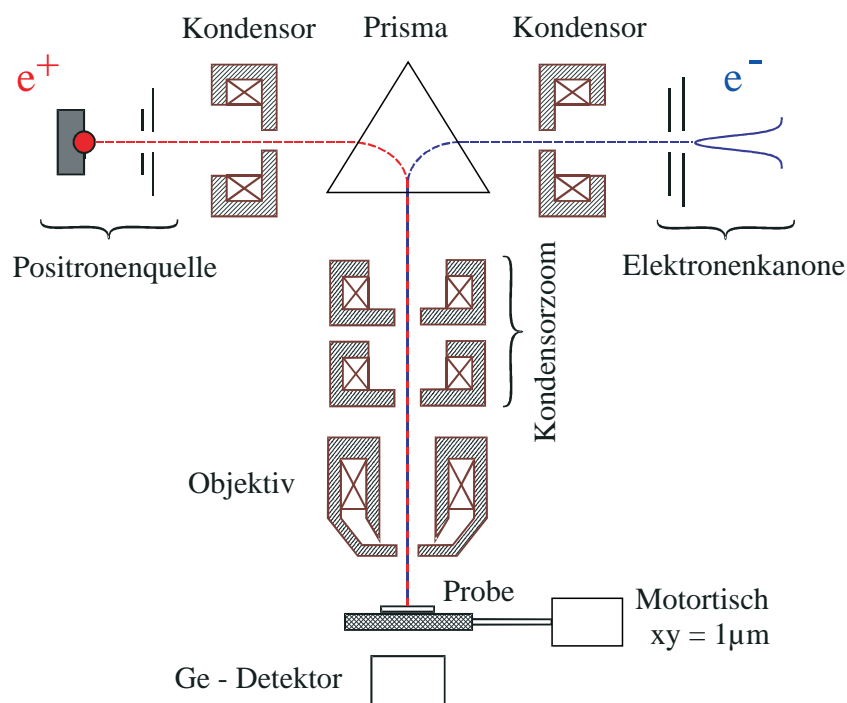


Abbildung 3.14: Schematische Zeichnung der Bonner-Positronen-Mikrosonde (BPM). Positronen- und Elektronenstrahl werden jeweils von einer Kondensorlinse auf die Eingangsebene des magnetischen Prismas fokussiert. Dort werden beide Teilchenstrahlen um 90° in die REM-Säule gelenkt. Der KondensorzooM und die Objektivlinse fokussieren den Strahl dann auf die Probe, die mittels eines Motortisches verfahren werden kann. Die Annihilationsstrahlung wird von einem unter der Probe positionierten Germaniumdetektor gemessen, nach [89]

3.3 Ergebnisse

Für die Erzeugung makroskopischer Bestrahlungseinflüsse wird der in Kapitel 3.2.1 vorgestellte automatische Probenwechsler benutzt. Durch verschiedene Blenden können bis zu acht Proben während einer Strahlzeit mit schlitzz- bzw. kreisförmigen Flecken bestrahlt werden.

3.3.1 Verfärbung

Nach der Bestrahlung, bei der sich die Proben im Vakuum befinden und die Temperatur im Bereich einiger 10 K von Raumtemperatur bis hin zu etwa 60°C ansteigt, lässt sich eine bräunliche Verfärbung im bestrahlten Bereich erkennen. Abbildung 3.15 zeigt beispielhaft einige Proben der CLN:Mg-Serie mit ihren Verfärbungen.

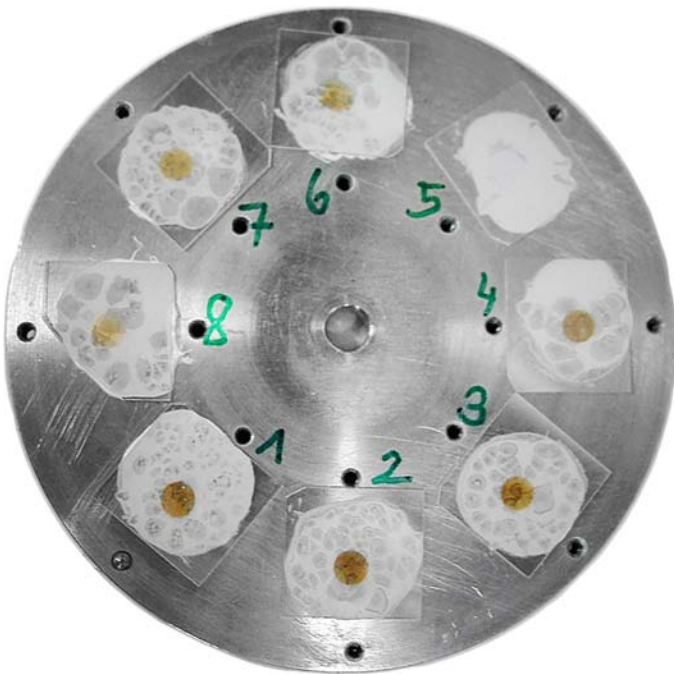


Abbildung 3.15: Nach der Bestrahlung werden die Proben auf dem Drehteller fotografiert. Die folgende Auflistung gibt die Position und Dosis der Kristalle an.
 Position 1: 1,43 [10^{20} Ionen/ m^2]
 Position 2: 1,25 [10^{20} Ionen/ m^2]
 Position 3: 1,07 [10^{20} Ionen/ m^2]
 Position 4: 0,89 [10^{20} Ionen/ m^2]
 Position 5: 0,00 [10^{20} Ionen/ m^2]
 Position 6: 0,54 [10^{20} Ionen/ m^2]
 Position 7: 0,36 [10^{20} Ionen/ m^2]
 Position 8: 0,18 [10^{20} Ionen/ m^2]
 Es zeigt sich eine mit zunehmender Dosis stärker werdende bräunliche Verfärbung der Kristalle im bestrahlten Bereich.

Diese haben die Form der verwendeten Kreisblende und sind dosisabhängig. Deutlich ist zu erkennen, dass die Farbintensität mit steigender Dosis zunimmt. Da im Rahmen dieser Arbeit keine genauere Auswertung der Verfärbungen stattfindet, lassen sich keine expliziten Aussagen über die Stärke der Verfärbungen treffen. Bei einem Vergleich mit CLN-Proben ist ein Unterschied des Verfärbungsgrades nicht eindeutig feststellbar. Es scheint jedoch so, dass CLN-Kristalle eine ausgeprägtere Verfärbung aufweisen als magnesium-dotierte Proben.

Nach der Bestrahlung werden die Kristalle bei Raumtemperatur und Tageslicht gelagert. Die Verfärbungen werden im Laufe der Zeit immer schwächer und verschwinden über einen Zeitraum von einigen Wochen nahezu komplett. Moderates Tempern (z.B. für 15 min. bei 200°C) kann diesen Vorgang beschleunigen.

3.3.2 Positronen-Annihilations-Spektroskopie

Die Probe CLN:Mg-5 weist nach dem Ionenbeschuss eine sehr deutliche Grenze zwischen bestrahltem und unbestrahltem Bereich auf (Abbildung 3.16(a)) und wird daher zur Untersuchung mit der Bonner-Positronen-Mirosonde ausgewählt. Im Abstand von jeweils $100\ \mu\text{m}$ wird eine Matrix von 31×31 Messpunkten auf den ausgewählten Bereich gelegt, der etwa zur Hälfte aus bestrahltem Material besteht. Abbildung 3.16(b) zeigt den aus dieser Messung gewonnenen relativen S -Parameter. Dabei wird auf den unbestrahlten Bereich der Probe normiert, so dass eine Änderung des relativen S -Parameters eine Änderung zum normalen Kristallmaterial bedeutet.

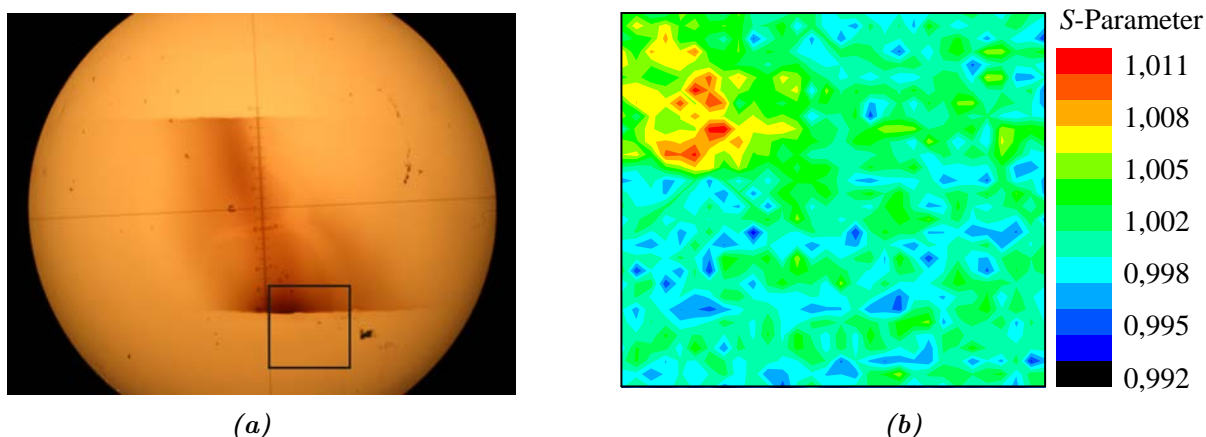


Abbildung 3.16: Gezeigt ist die Probe CLN:Mg-5: In Abbildung 3.16(a) ist eine Mikroskopaufnahme zu sehen, in der der untersuchte Bereich markiert ist. Abbildung 3.16(b) zeigt die aufgenommene S -Parameter-Matrix, aus der sich eine Erhöhung im bestrahlten Material ergibt. In beiden Bildern lässt sich eine scharfe Grenze zwischen bestrahltem Bereich oben und unbestrahltem Bereich unten erkennen. Die Bestrahlungsstärke läuft von links nach rechts langsam aus.

Vergleicht man die S -Parameter-Matrix aus Abbildung 3.16(b) mit dem entsprechenden Mikroskopausschnitt in Abbildung 3.16(a) erkennt man, dass die Änderung des relativen S -Parameters mit den Bestrahlungsgrenzen zusammenfällt. Die Grenze zwischen bestrahltem Bereich oben und unbestrahltem Bereich unten verläuft sehr scharf, während die Grenze zwischen stark und schwach bestrahltem Bereich langsam von links nach rechts ausläuft. Obwohl LiNbO_3 aufgrund seiner Kristallstruktur immer eine relativ hohe Defektdichte aufweist und somit der S -Parameter starken Schwankungen unterliegt, lässt sich dennoch eine deutliche Erhöhung des S -Parameters erkennen. Für den bestrahlten Bereich ergibt sich ein Wert von:

$$S = 1,11 \pm 0,03 \quad (3.17)$$

Da sich die Linienform des Annihilationspeaks durch den erhöhten S -Parameter verändert hat, wird zwangsläufig der Flächenanteil in den Flügeln und somit der W -Parameter geringer. Auch dieser Effekt konnte in hier nicht gezeigten Messungen nachgewiesen werden.

3.3.3 Brechungsindex- und Dickenänderung

Nach der Bestrahlung werden die Proben einer interferometrischen Messung unterzogen, bei der sich die Brechungsindex- und Dickenänderungen gemäß Kapitel 3.2.2 bestimmen lassen.

Dosisabhängigkeit

In Abbildung 3.17 sind die gemittelten (schwarze, ausgefüllte Symbole) und die maximalen Werte (rote, offene Symbole) der Brechungsindexänderung gegen die Dosis aufgetragen. Verschiedene Symbole stehen dabei für Proben aus unterschiedlich Bestrahlungsexperimenten und der Messfehler ist exemplarisch an einem Punkt eingezeichnet. Man erkennt

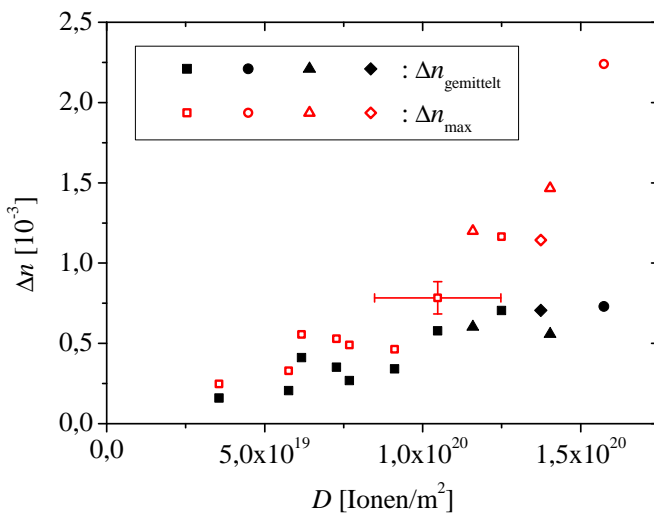


Abbildung 3.17: Brechungsindexänderung in Abhängigkeit der Ionendosis: Die gemittelten (schwarze, ausgefüllte Symbole) und maximalen (rote, offene Symbole) Brechungsindexänderungen aus verschiedenen Bestrahlungsexperimenten (verschiedene Symbole) nehmen mit steigender Dosis zu. Bisher ist kein sättigendes Verhalten zu erkennen.

sowohl für die gemittelten Brechungsindexänderungen als auch für die maximalen einen deutlichen Anstieg mit zunehmender Dosis. Der Verlauf der maximalen Werte ist dabei deutlich steiler und zeigt bei den hier verwendeten Dosen kein sättigendes Verhalten. Bisher konnten bestrahlungsinduzierte Brechungsindexänderungen bis zu 6×10^{-3} gemessen werden [92].

Eine weitere bestrahlungsinduzierte Begleiterscheinung ist eine Deformation der Proben, die ebenfalls mit den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren bestimmt werden kann.

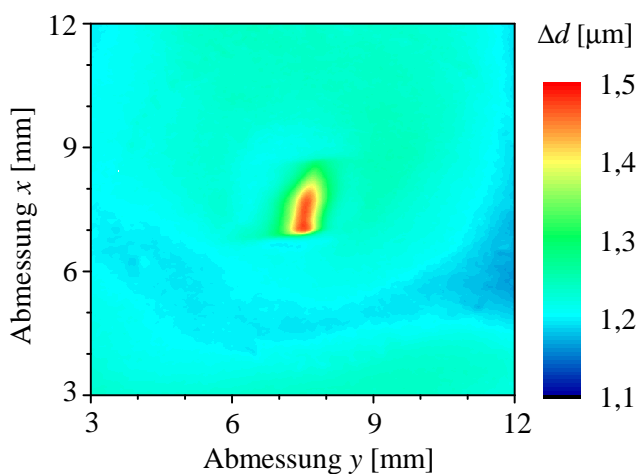


Abbildung 3.18: Bestrahlungsinduzierte Probendeformation: Die Probe wölbt sich in Bestrahlungsrichtung aus, dabei treten Dickenänderungen im Bereich einiger 10^{-6} m auf.

Wie die Brechungsindexänderungen ist auch die Deformation dosisabhängig und nimmt mit steigender Dosis zu. Wie in Abbildung 3.18 erfolgt die Deformation stets als eine Art Auswölbung in Bestrahlungsrichtung, wobei die Größe der Dickenänderungen im Bereich einiger 10^{-6} m liegt.

Bestrahlungsrichtungsabhängigkeit

Wie im Kapitel 3.1 erklärt, liegen die Kristalle üblicherweise als sogenannte z -cuts vor und somit verläuft die kristallographische Achse entlang der Kristalltiefe. Je nachdem wie der Kristall bei der Bestrahlung auf dem Probenhalter (Kapitel 3.2.1) angebracht ist erfolgt die Bestrahlung entlang oder gegen die kristallographische c -Achse, wie in Abbildung 3.19 veranschaulicht ist. Im Folgenden werden Kristalle, bei denen die Bestrahlungsrichtung parallel zur c -Achse verläuft mit \Rightarrow bezeichnet und Kristalle bei denen Bestrahlungsrichtung und c -Achse antiparallel verlaufen mit \Leftarrow bezeichnet.

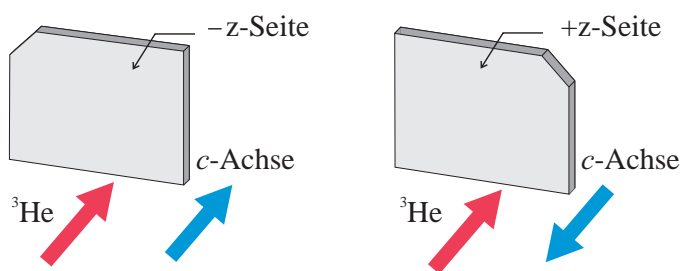


Abbildung 3.19: Je nach Ausrichtung des Kristalls zum Ionenstrahl, erfolgt die Bestrahlung entlang (\Rightarrow) oder gegen (\Leftarrow) die kristallographische c -Achse.

In Abbildung 3.20 sind die maximalen und die mittleren Brechungsindexänderungen $\Delta n_{\text{gemittelt}}$ von insgesamt sechs Proben aus der gleichen Strahlzeit aufgetragen. Alle Kristalle sind mit einer Gesamtdosis von $1,07 \times 10^{20}$ Ionen/ mm^2 bestrahlt, wobei drei Proben entlang (runde Symbole) und drei Proben gegen (eckige Symbole) die kristallographische c -Achse bestrahlt wurden. Die Fehler der Brechungsindexänderungen sind exemplarisch an zwei Messpunkten eingezeichnet.

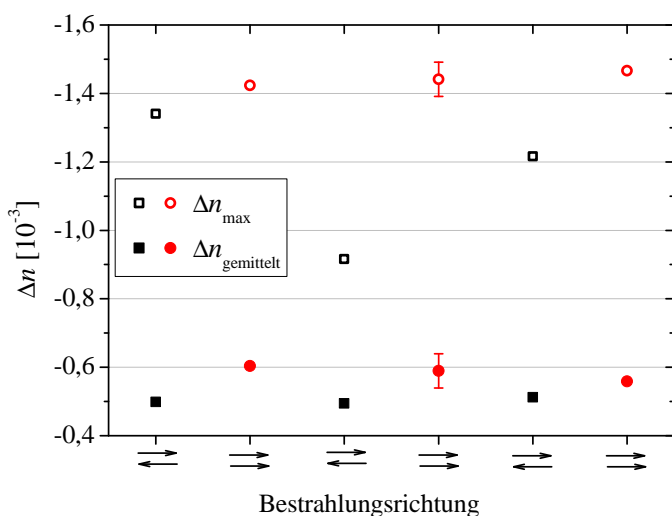


Abbildung 3.20: Mittlere ($\Delta n_{\text{gemittelt}}$) und maximale (Δn_{max}) Brechungsindexänderung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsrichtung: Mit einer Dosis von $1,07 \times 10^{20}$ Ionen/ mm^2 werden die Proben parallel (\Rightarrow , runde Symbole) oder antiparallel (\Leftarrow , eckige Symbole) zur c -Achse bestrahlt.

Vergleicht man die mittleren Brechungsindexänderungen wird deutlich, dass bei den \Rightarrow Proben eine deutlich höhere Brechungsindexänderung vorliegt als bei den \Leftarrow Proben.

Mit einer mittleren Brechungsindexänderung von etwa $-0,6 \times 10^{-3}$ liegen die \Rightarrow Kristalle etwa um 20% höher als die \Leftarrow Kristalle mit Änderungen von etwa $-0,5 \times 10^{-3}$. Auch bei den maximalen Brechungsindexänderungen ist zu erkennen, dass die \Rightarrow Kristalle größere Brechungsindexänderungen aufweisen als die \Leftarrow . Hier fällt allerdings auf, dass die Werte für die Brechungsindexänderungen zumindest für die \Leftarrow Proben stark schwanken.

Langzeitstabilität

Im Rahmen der Arbeit von ZAMANI-MEYMIAN [93] wurde ein kongruent schmelzender x -cut Kristall bestrahlt um die Langzeitstabilität der induzierten Brechungsindexänderungen zu bestimmen. Auch über den Zeitraum dieser Arbeit hinaus wird die Probe mit der Bezeichnung LNHEP32 bei Raumtemperatur und Tageslicht gelagert und wiederholt der Brechungsindex vermessen [9, 94].

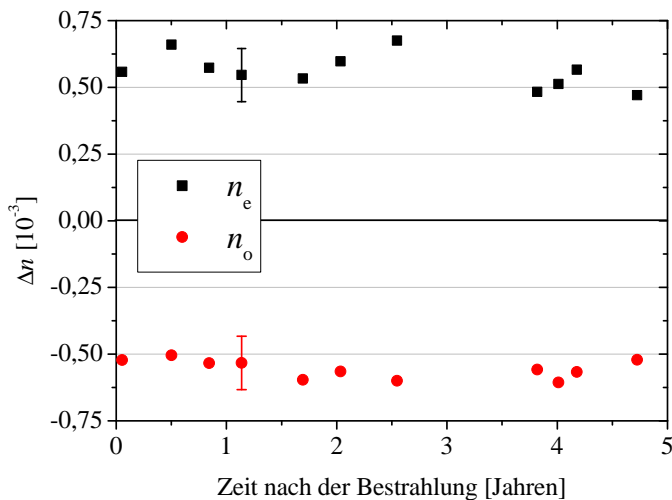


Abbildung 3.21: Zeitliche Entwicklung der Brechungsindexänderungen am Beispiel der bei Raumtemperatur gelagerten Probe LNHEP32: Aufgetragen sind die ordentlichen Δn_o und außerordentlichen Δn_e Brechungsindexänderungen gegen die seit der Bestrahlung vergangene Zeit.

Die Abbildung 3.21 zeigt die Änderung des ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex der Probe zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Bestrahlung. Die letzte Messung erfolgte etwa 4,5 Jahre nach der Bestrahlung. Eine signifikante Veränderung der Brechungsindexmodifikationen ist im Rahmen der Fehlergrenzen über den gesamten Zeitraum nicht zu erkennen. Auch für CLN:Mg-Proben tritt über einen Zeitraum von etwa 2,5 Jahren keine Änderung der Brechungsindexänderung auf.

Temperaturabhängigkeit

Der Kristall CLN:Mg-105 wurde wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben bei 200°C einem isochronen Tempverfahren unterzogen. Nach jedem Tempersschritt wurde die Brechungsindexänderung interferometrisch bestimmt.

In Abbildung 3.22 ist die Brechungsindexänderung gegen die absolute Temperaturzeit t_{absolut} (Summe der einzelnen Temperschritte) aufgetragen. Man erkennt, dass sich der Brechungsindex zunächst nicht ändert und dann nach einer absoluten Temperaturzeit von etwa 10 Minuten deutlich mit jedem Tempersschritt abnimmt. Nach 6000 Minuten bei 200°C ist immer noch eine Brechungsindexänderung zu erkennen, die etwa 55% des Ausgangswertes beträgt.

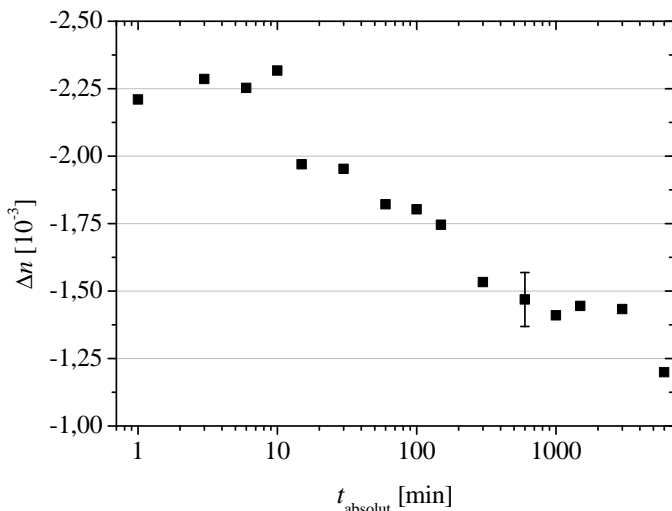


Abbildung 3.22: Der Kristall CLN:Mg-105 wird bei einer Temperatur von 200°C isochron getempert. Nach jedem Tempersschritt wird die Brechungsindexänderung Δn vermessen und gegen die absolute Temperdauer t_{absolut} aufgetragen. Ab einer Temperzeit von etwa 10 Minuten beginnt der Brechungsindex abzunehmen und hat bei einer Temperdauer von 6000 Minuten immer noch 55% des Ausgangswertes.

3.3.4 Leitfähigkeit

Für die Leitfähigkeitsmessungen wird der in Abbildung 3.9 gezeigte Versuchsaufbau benutzt und nach der Methode aus Kapitel 3.2.3 ausgewertet. Trägt man die Werte für Strom und Spannung der einzelnen Messpaare gegeneinander auf, wie in Abbildung 3.23, erkennt man, dass der Verlauf nicht linear ist. Obwohl die Spannung sehr langsam und stufenweise erhöht wird und dann auf jedem Spannungswert für etwa 5 min. gehalten wird, stellt sich bei niedrigen Spannungswerten auch nach 5 min. kein stationärer Wert ein. Je nach Stärke der Leitfähigkeit des Kristalls wird dieses Verhalten bis zu einer Spannung von 2 kV beobachtet. Die Stromwerte für die höheren Spannungsstufen können hingegen sehr gut durch eine lineare Anpassung der Datenpunkte beschrieben werden, wie in Abbildung 3.23 zu sehen ist. Aus der Steigung dieser Anpassung wird die Leitfähigkeit der Probe für Spannungen oberhalb von 2 kV nach Gleichung 3.16 gewonnen.

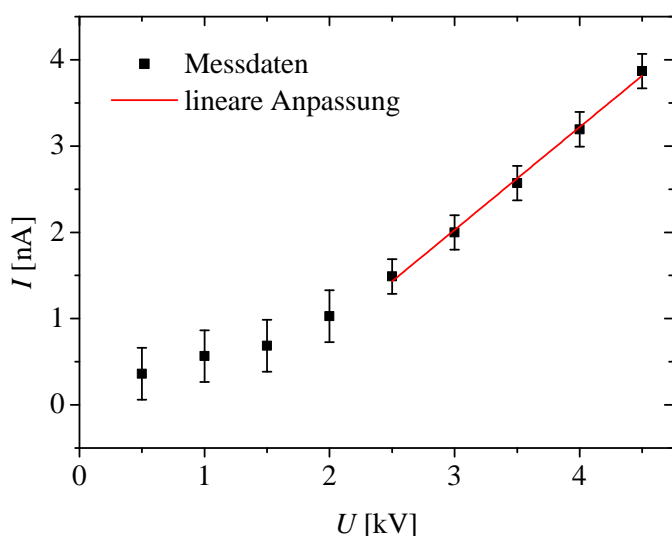


Abbildung 3.23: Bestimmung der Leitfähigkeit: Der Verlauf von Strom und Spannung verläuft nicht linear. Im Bereich kleiner Spannungen führen dynamische Prozesse zu größeren Fehlern, so dass für die Berechnung der Leitfähigkeit nur Messdaten verwendet werden, die bei Spannungen über 2 kV gewonnen werden. Durch eine lineare Anpassung können die Datenpunkte sehr gut beschrieben werden und aus der Steigung der Geraden kann die Leitfähigkeit nach Gleichung 3.16 gewonnen werden.

Die Leitfähigkeit ist eine sehr empfindliche Messgröße ist, die von vielen Parametern abhängt. Zunächst wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von den Bestrahlungs- und Messbedingungen untersucht. Dazu werden innerhalb einer Bestrahlung drei Lithiumniobatkristalle mit einer Dosis von $1,3 \times 10^{20}$ Ionen/m² bestrahlt. Unter sonst gleichen Bedingungen wird lediglich die Intensität der Strahlung variiert.

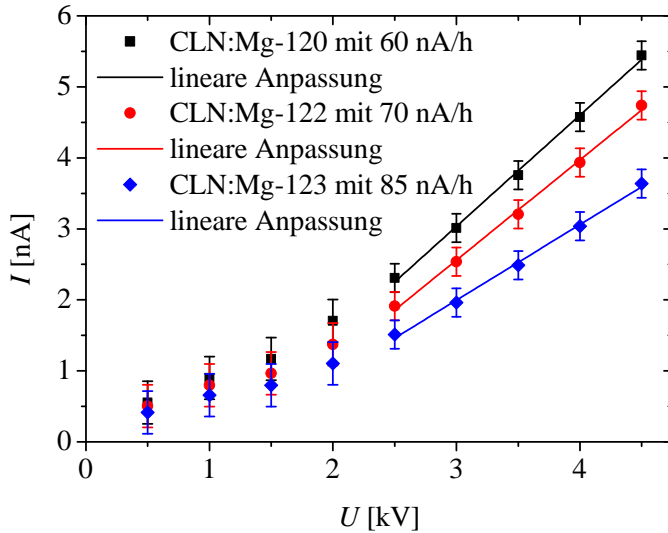


Abbildung 3.24: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Strahlungsintensität: Unter ansonsten gleichen Bedingungen werden drei Proben mit verschiedenen Strahlungsintensitäten alle bis zu einer Dosis von $1,3 \times 10^{20}$ Ionen/m² bestrahlt. Man erkennt deutlich, dass die Leitfähigkeit mit zunehmender Strahlungsintensität abnimmt.

Die Probe CLN:Mg-120 wird mit einer Intensität von etwa $5,4 \times 10^{19}$ Ionen/m² pro Stunde bestrahlt, bei Probe CLN:Mg-122 sind es $6,3 \times 10^{19}$ Ionen/m² pro Stunde und bei Probe CLN:Mg-123 $7,6 \times 10^{19}$ Ionen/m² pro Stunde. In Abbildung 3.24 sind die nach Kapitel 3.2.3 gewonnenen Messpunkte von angelegter Spannung und geflossenem Strom dargestellt, die die Leitfähigkeit charakterisieren. Man erkennt deutlich, dass die Leitfähigkeit bei kleineren Strahlungsintensitäten größer ausfällt.

Probe	Strahlungsintensität [Ionen/m ²]	Steigung [nA/kV]	Leitfähigkeit [pA/Vm]
CLN:Mg-120	$5,4 \times 10^{19}$	$1,57 \pm 0,13$	63 ± 7
CLN:Mg-122	$6,3 \times 10^{19}$	$1,41 \pm 0,13$	56 ± 7
CLN:Mg-123	$7,6 \times 10^{19}$	$1,07 \pm 0,13$	43 ± 6

Tabelle 3.2: Übersicht dreier Proben, die unter Verwendung verschiedener Bestrahlungsintensitäten mit einer Dosis von $1,3 \times 10^{20}$ Ionen/m² bestrahlt wurden. Die aus Abbildung 3.2 gewonnenen Leitfähigkeiten zeigen eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Bestrahlungsintensität.

Aus den Steigungen der linearen Anpassungen ergeben sich die Leitfähigkeitswerte nach Gleichung 3.16, die in Tabelle 3.2 zusammengefasst sind. Bei einer Erhöhung der Intensität um etwa 40% fällt der Wert für die Leitfähigkeit um etwa 30%. Um die Einflüsse der Messbedingungen zu untersuchen, wird die Leitfähigkeit der Probe CLN:Mg-121 bei normaler Raumbeleuchtung (weißes Umgebungslicht mit einer Intensität von etwa 1 W/m² am Probenort) und im Dunkeln gemessen. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Beleuchtung, was in Abbildung 3.25 dargestellt ist.

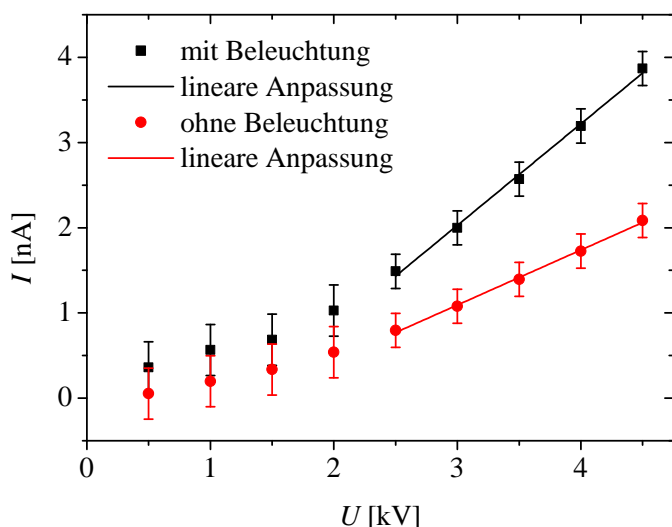


Abbildung 3.25: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Beleuchtung: Die Leitfähigkeit der Probe CLN:Mg-121 wird einmal bei normaler Raumbeleuchtung gemessen (schwarze Quadrate) und einmal im Dunkeln (rote Kreise). Man erkennt deutlich, dass die Leitfähigkeit bei Beleuchtung wesentlich größer ist.

Aus den Steigungen der linearen Anpassungen lassen sich die Leitfähigkeitswerte ermitteln, die in Tabelle 3.3 angegeben sind. Man erkennt, dass die Leitfähigkeit bei Beleuchtung etwa doppelt so groß ist, im Vergleich zu der Dunkelleitfähigkeit.

Probe	Beleuchtung	Steigung [nA/kV]	Leitfähigkeit [pA/Vm]
CLN:Mg-121	ja	$1,19 \pm 0,13$	47 ± 6
CLN:Mg-121	nein	$0,65 \pm 0,13$	26 ± 6

Tabelle 3.3: Die Leitfähigkeit der Probe CLN:Mg-121 wird bei normaler Raumbeleuchtung ($I \approx 1 \text{ W/m}^2$) und im Dunkeln gemessen. Die Tabelle gibt einen Überblick der daraus resultierenden Messergebnisse.

Um für die Folgenden Messergebnisse diese störenden Einflüsse der Bestrahlungs- und Messbedingungen zu vermeiden, werden die Proben bei möglichst konstanten Bedingungen bestrahlt und vermessen. Während sich bei den Bestrahlungen die Bedingungen nur bedingt kontrollieren lassen, wird bei der Auswertung der Proben auf konstante Bedingungen (Temperatur, Beleuchtung) geachtet.

Dosisabhängigkeit

Um die Abhängigkeit von der Ionendosis zu ermitteln wird die Leitfähigkeit von sechs Proben ermittelt, die unter ansonsten gleichen Bedingungen innerhalb eines Experimentes bestrahlt wurden. Durch eine gleichbleibende Strahlfokussierung liegt insbesondere eine konstante Intensität des Ionenstrahls vor. In Abbildung 3.26 erkennt man deutlich, dass die Leitfähigkeit mit zunehmender Ionendosis ansteigt und bei den bisher verwendeten Ionendosen noch kein Sättigungsverhalten zeigt.

Bestrahlungsrichtungsabhängigkeit

Um zu untersuchen, ob die Leitfähigkeit von der Richtung der Bestrahlung in Bezug auf die z -Achse abhängt, werden Kristallpärchen benutzt, die jeweils aus einem \Rightarrow Kristall und

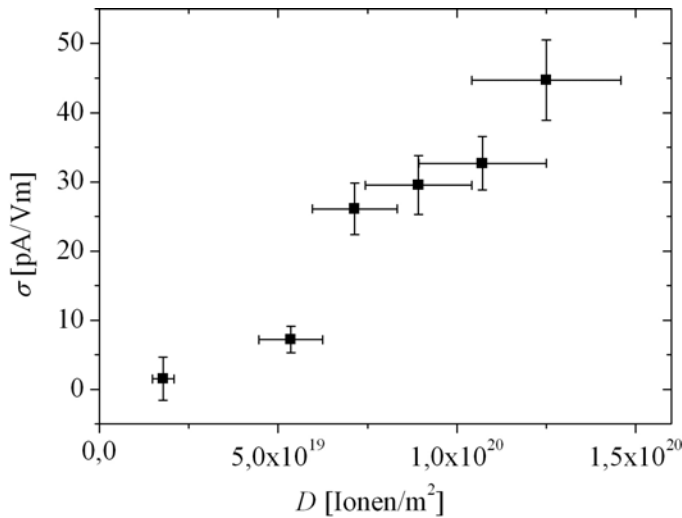


Abbildung 3.26: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Bestrahlungsdosis: Die Proben wurden innerhalb einer Bestrahlung unter gleichen Bedingungen bestrahlt, lediglich die Ionendosis wurde variiert. Man erkennt deutlich einen Anstieg der Leitfähigkeit σ mit zunehmender Ionendosis D .

einem \rightleftharpoons Kristall bestehen. Die beiden Kristalle eines Pärchens sind sehr gut miteinander vergleichbar, da sie unter annähernd identischen Bedingungen innerhalb eines Experimentes unmittelbar hintereinander bestrahlt wurden. Abbildung 3.27 zeigt die Leitfähigkeiten einiger solcher Kristallpärchens in Abhängigkeit von der Ionendosis. Wegen des Einflusses der Strahlform und -intensität sind nur Resultate innerhalb eines Kristallpärchens vergleichbar.

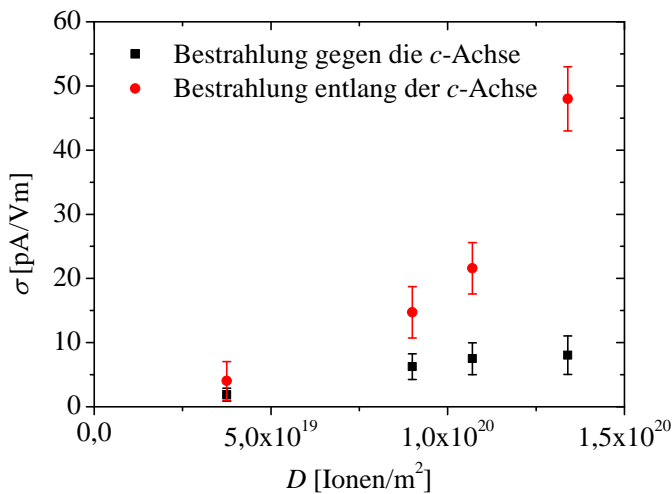


Abbildung 3.27: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Bestrahlungsrichtung: Je nach Ausrichtung des Kristalles erfolgt die Bestrahlung entlang \rightleftharpoons oder gegen die kristallographische c -Achse \rightleftharpoons . Bei einer Bestrahlung entlang \rightleftharpoons der c -Achse ist die Leitfähigkeit deutlich stärker erhöht (rote Kreise), als bei Bestrahlung gegen \rightleftharpoons die c -Achse (schwarze Quadrate).

Man erkennt, dass die Bestrahlung entlang der c -Achse zu deutlich höheren Leitfähigkeiten führt. Mit zunehmender Dosis wird dieser Effekt eindeutiger, wobei auf eine genauere Beschreibung des Effektes in Abhängigkeit von der Dosis verzichtet werden muss, da ein direkter Vergleich wie bereits oben erwähnt nur innerhalb eines Kristallpärchens sinnvoll ist.

Langzeitstabilität

Anders als die bestrahlungsinduzierten Brechungsindexänderungen (vgl. Kapitel 3.3.3) sind die erhöhten Leitfähigkeiten der Proben nicht über einen Zeitraum mehrere Jahre stabil. In Abbildung 3.28 ist am Beispiel der Probe CLN:Mg-120 zu erkennen, dass die

Leitfähigkeit in Zeitintervallen von jeweils einigen Tagen deutlich abnimmt. Nach einigen Monaten ist keine erhöhte Leitfähigkeit mehr zu erkennen. Zwischen den einzelnen Messungen werden die Proben bei Tageslicht und Raumtemperatur gelagert.

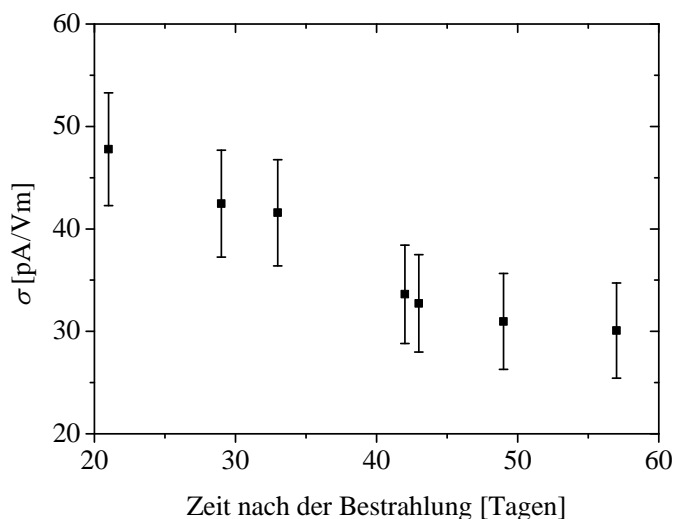


Abbildung 3.28: Zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeit: Aufgetragen ist die Leitfähigkeit σ gegen die seit der Bestrahlung vergangene Zeit in Tagen.

Temperaturabhängigkeit

Der Kristall CLN:Mg-93 wird wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben bei 200°C einem isochronen Tempverfahren unterzogen. Nach jedem Tempersschritt wird die Leitfähigkeit nach Kapitel 3.2.3 bestimmt.

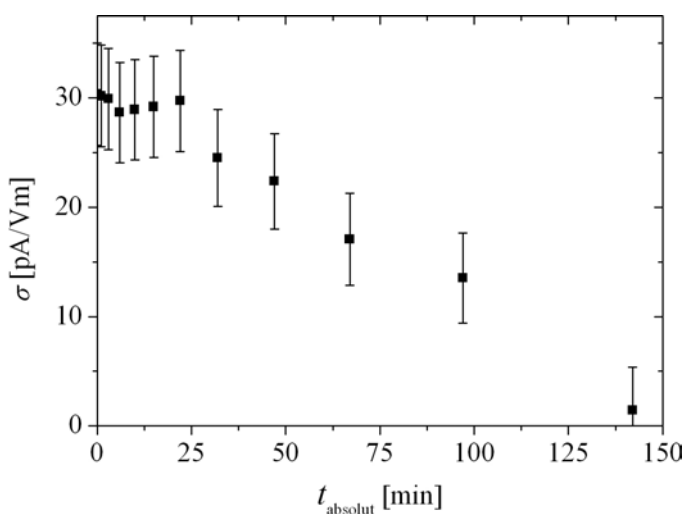


Abbildung 3.29: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit: Der Kristall CLN:Mg-93 wird bei 200°C einem isochronen Tempverfahren unterzogen. Nach jedem Tempersschritt wird die Leitfähigkeit vermessen und gegen die absolute Temperdauer t_{absolut} aufgetragen. Ab einer Temperdauer von etwa 20 Minuten beginnt der Leitfähigkeit abzunehmen und ist bei einer Temperdauer von 140 Minuten nicht mehr von unbestrahlten Proben zu unterscheiden.

In Abbildung 3.29 ist die Leitfähigkeit σ gegen die absolute Temperzeit t_{absolut} (Summe der einzelnen Tempersschritte) aufgetragen. Man erkennt, dass sich die Leitfähigkeit zunächst nicht ändert und dann nach einer absoluten Temperzeit von etwa 20 Minuten deutlich mit jedem Tempersschritt abnimmt. Nach 140 Minuten bei 200°C ist keine erhöhte Leitfähigkeit der Probe mehr festzustellen.

3.3.5 Polungsverhalten

Ein typisches Ergebnis einer zyklischen Domäneninversion ist in Abbildung 3.30 zu sehen. Am Beispiel der Probe CLN:Mg-2 und einer linearen Spannungsänderung von 10 V/s ist der Verlauf des Polungsstromes I gegen die Feldstärke E aufgetragen.

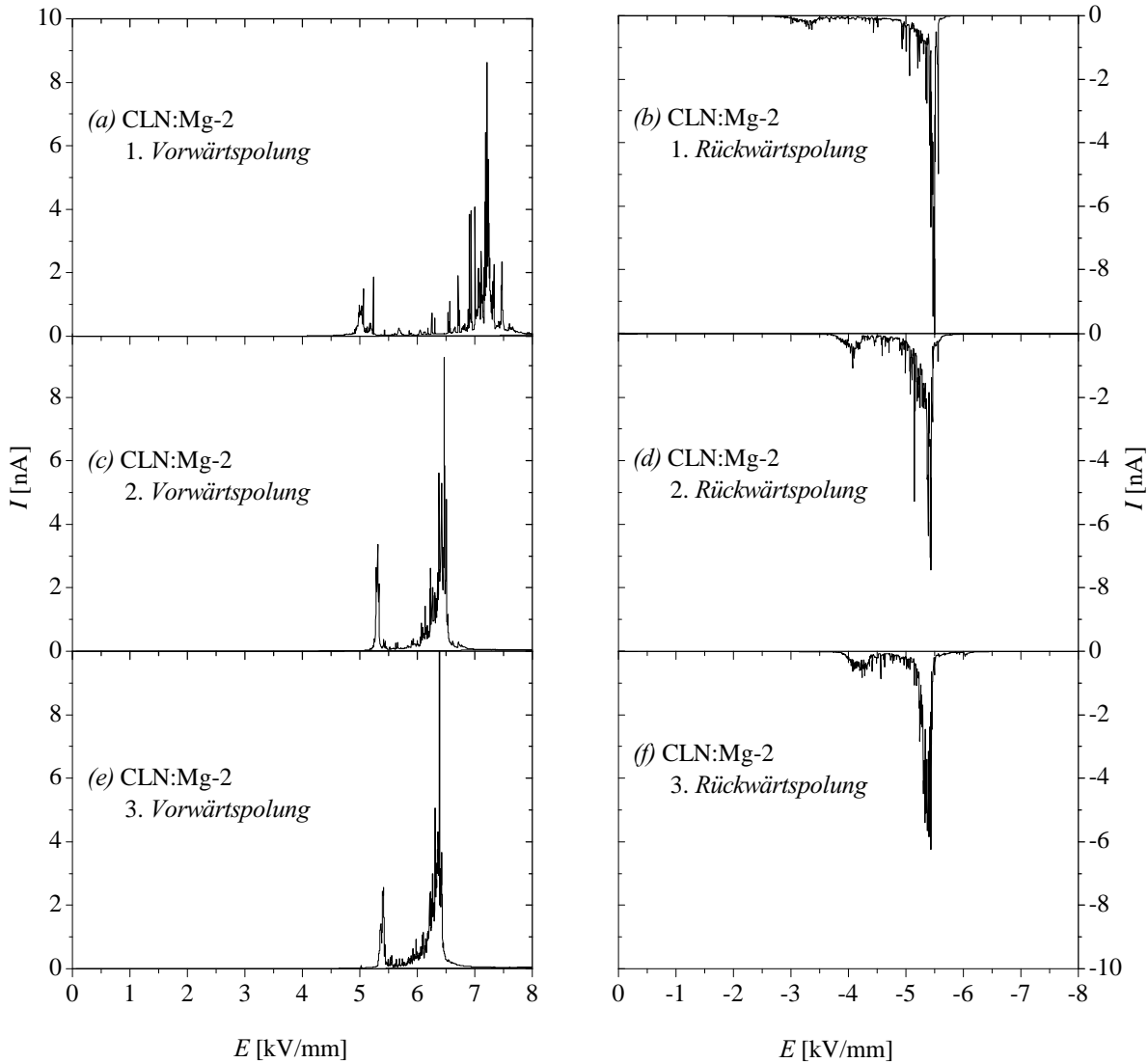


Abbildung 3.30: Zyklisches Polen der Probe CLN:Mg-2: Aufgetragen sind links die Feldstärke, rechts der Polungsstrom jeweils gegen die Zeit. Die ersten beiden Polungsvorgänge sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung unterscheiden sich jeweils von allen Folgenden. Die Koerzitivfeldstärken der beiden Richtungen weichen aufgrund eines internen elektrischen Feldes voneinander ab. Charakteristisch für die Bestrahlung sind die zwei Polungsintervalle für den bestrahlten und unbestrahlten Bereich.

Die Domäneninversion erfolgt in jede Richtung dreimal, so dass man sechs Polungskurven erhält. Ab einer bestimmten Feldstärke beginnt die Domäneninversion, was sich durch einen Anstieg im Polungsstrom bemerkbar macht. Abbildung 3.30(a) zeigt den ersten

Polungsvorgang mit den zwei charakteristischen Signalen: Das erste, kleinere wird durch den bestrahlten Bereich verursacht, das zweite, größere durch den unbestrahlten Bereich. Nach Umkehrung der Spannungsrichtung erfolgt eine weitere Inversion, die in Abbildung 3.30(b) dargestellt ist. Die Feldstärke, bei der eine Domäneninversion einsetzt, ist deutlich herabgesetzt. Alle folgenden Zyklen unterscheiden sich von diesen ersten beiden und sind innerhalb der gleichen Spannungsrichtung etwa für 20 Zyklen reproduzierbar, wie man in Abbildung 3.30(c)-(f) sehen kann. Die Werte für die Feldstärken, bei denen die Inversion einsetzt, sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Dabei wird zwischen bestrahltem und unbestrahltem Bereich differenziert sowie zwischen den beiden ersten Zyklen $E_C^{(1)}$, $E_C^{(-1)}$ und allen folgenden $E_{C,v}$, $E_{C,r}$.

Bereich	$E_C^{(1)}$ [kV/mm]	$E_C^{(-1)}$ [kV/mm]	$E_{C,v}$ [kV/mm]	$E_{C,r}$ [kV/mm]
bestrahlt	4,8	-3,3	5,4	-4,1
unbestrahlt	6,8	-4,9	6,0	-5,0

Tabelle 3.4: Koerzitivfeldstärke $E_C^{(1)}$ für die erste Umkehrung, $E_C^{(-1)}$ für die erste Umkehrung in negativer Spannungsrichtung. Für alle folgenden Zyklen ergibt sich $E_{C,v}$ in Vorwärts- und $E_{C,r}$ in Rückwärtsrichtung. Der Fehler für die Koerzitivfeldstärken beträgt etwa 0,2 kV/mm.

Das gleiche Vorgehen führt bei den stöchiometrischen Proben NSLN-1 bis NSLN-3 zu keinem Signalausschlag, der dem bestrahlten Bereich zugeordnet werden kann, wie Abbildung 3.31 zeigt. Auch ein Absenken der Rampengeschwindigkeit auf 1 V/s liefert kein zusätzliches Signal E_C^b . Die gemessenen Koerzitivfeldstärken liegen bei 2,5 kV/mm und lassen im Vergleich zu den Koerzitivfeldstärken unbehandelter Proben keine Abweichung erkennen [60] (vgl. Tabelle 2.1). Mit 50 V/s ist sowohl bei den Proben der CLN:Mg-Serie als auch bei denen der NSLN:Mg-Serie kein Signal E_C^b zu erkennen.

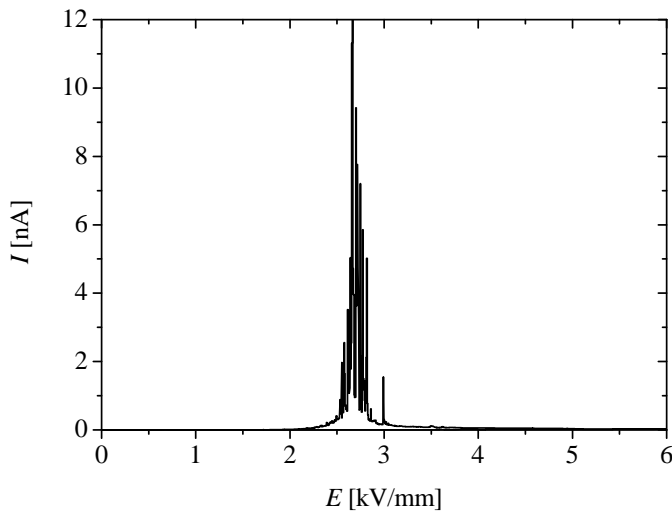


Abbildung 3.31: Für die stöchiometrischen Proben, wie hier NSLN:Mg-2, ist nur ein Polungsintervall zu erkennen, wenn man Feldstärke und Polungsstrom gegen die Zeit aufträgt. Ein zweites, durch die Bestrahlung entstehendes Signal ist nicht zu erkennen. Die Größenordnung der Koerzitivfeldstärke stimmt mit unbehandelten Proben des gleichen Typs überein [60].

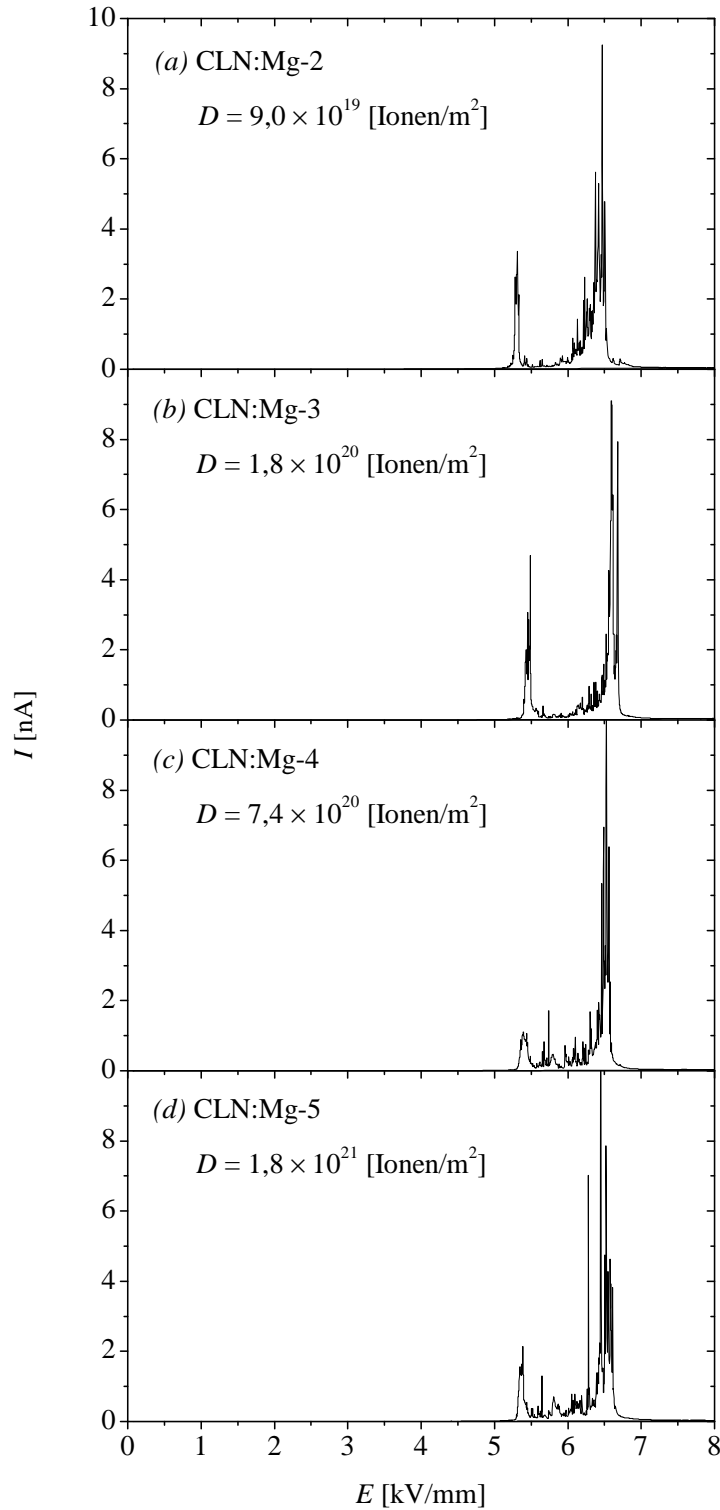


Abbildung 3.32: Polungsvorgänge einiger CLN:Mg-Proben für verschiedene Bestrahlungsdosen. Aufgetragen ist der Polungsstrom I gegen die Feldstärke E . Während bei niedrigeren Dosen die beiden charakteristischen Polungsintervalle für den bestrahlten und den unbestrahlten Bereich klar zu unterscheiden sind, kommt es bei höheren Dosen zu einem Verschwimmen der beiden Signale. Die Domäneninversion setzt bei allen Dosen ab einer Feldstärke von etwa 5,4 kV/mm ein und kann durch eine höhere Bestrahlungsdosis nicht vermindert werden.

Dosisabhängigkeit

Variiert man die Ionendosis, beobachtet man, dass bereits bei geringen Dosen zwei klar trennbare Signale im Polungsstrom auftreten. Dieses Verhalten wird in Abbildung 3.32 deutlich, in der jeweils die zweite Polung in Vorwärtsrichtung für die Proben der ersten Bestrahlung CLN:Mg-2 bis CLN:Mg-5 dargestellt ist.

Im Bereich kleiner und mittlerer Dosen sind zwei deutlich trennbare Signale des bestrahlten- und unbestrahlten Bereichs erkennbar, wie in den Abbildungen 3.32(a) und (b) zu sehen ist. Für größere Ionendosen, wie in den Abbildungen 3.32(c),(d), liegt die Koerzitivfeldstärke zwar bei vergleichbaren Zahlenwerten, die Signale sind aber nicht mehr so deutlich zu unterscheiden, eine klare Trennung ist nicht möglich.

Langzeitstabilität

Die Polarisierung der Probe CLN:Mg-10 wird etwa 2 Wochen nach der Bestrahlung in 6 Zyklen invertiert. Nach weiteren 2 Wochen und nach 2 Jahren wird die Messung wiederholt durchgeführt. Für die Messung 2 Wochen nach der Bestrahlung erkennt man in Abbildung 3.33(a) deutlich die beiden Polungsintervalle für den unbestrahlten und den bestrahlten Bereich (oberste Kurve). Auch die Messung 4 Wochen nach der Bestrahlung (mittlere Kurve) weist dieses Muster auf. Das Polungsverhalten 2 Jahre nach der Bestrahlung zeigt hingegen keine deutlich getrennten Signale mehr für den unbestrahlten und den bestrahlten Bereich. Die Domäneninversion setzt allerdings bei verminderten Koerzitivfeldstärken ein, die mit denen des bestrahlten Bereiches der früheren Messungen vergleichbar sind. Eine detailliertere Messung der Langzeitstabilität des veränderten Polungsverhaltens ist nur sehr schwer möglich, da es sich um einen dynamischen Prozess handelt, der mindestens in 6 Messzyklen vermessen werden sollte um aussagekräftig zu sein. Häufiges Invertieren eines Kristalls führt allerdings zu einem veränderten Polungsverhalten, so dass mit jedem Kristall maximal drei Messpunkte aufgenommen werden sollten.

Temperaturabhängigkeit

Die Abbildung 3.33 (b) zeigt am Beispiel der Probe CLN:Mg-3 die thermische Stabilität des veränderten Polungsverhaltens. Die unbehandelte Probe (obere Kurve) zeigt wieder die charakteristischen Polungsintervalle im Polungsstrom für den bestrahlten und den unbestrahlten Bereich. Nach einem Tempervorgang von 15 Minuten bei 150°C erscheint nur noch ein Peak im Polungsstrom (mittlere Kurve). Die Feldstärke bei der das Signal einsetzt entspricht dabei weder E_C^b noch E_C^u , sondern liegt zwischen diesen beiden Koerzitivfeldstärken. Die Probe CLN:Mg-3 wird nach einem weiteren Tempervorgang für 15 Minuten bei 200°C erneut gepolt. Am Verlauf des Polungsstromes erkennt man, dass sich die Koerzitivfeldstärke (untere Kurve) erneut erhöht hat und der Polungsverlauf nun nicht mehr von einer unbehandelten Probe zu unterscheiden ist.

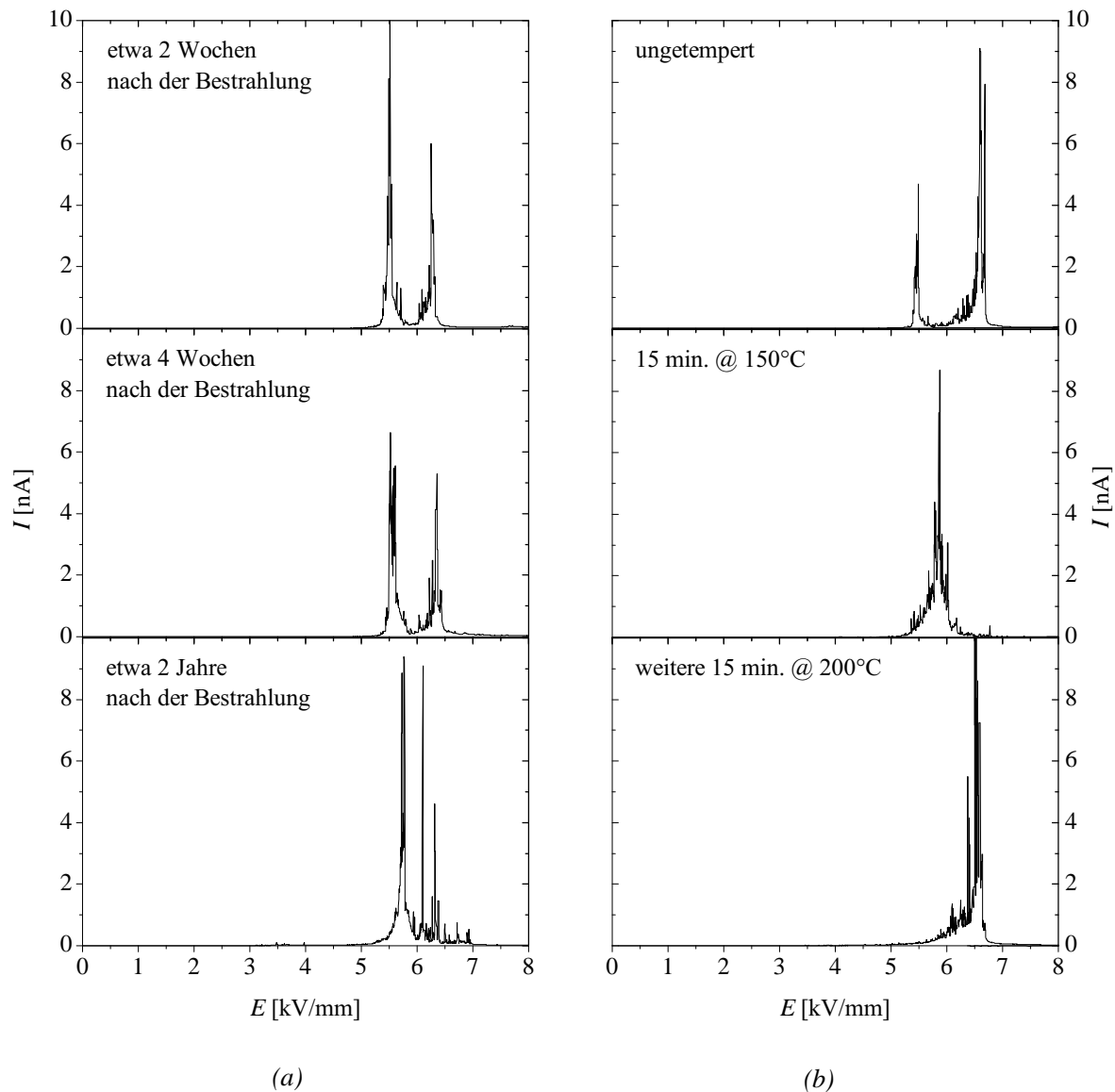


Abbildung 3.33: Stabilität des veränderten Polungsverhaltens: In Abbildung 3.33(a) wurde die Langzeitstabilität des Effektes untersucht. Man erkennt, dass über einen Zeitraum von zwei Jahren das charakteristische Polungsintervall für den bestrahlten Bereich verschwindet, die Koerzitivfeldstärke allerdings weiterhin reduziert ist im Vergleich zu unbestrahltem Material. Auch bei einer Temperbehandlung, wie in Abbildung 3.33(b) ist ein Verschwinden des Fingerabdruckes zu beobachten. Nach zweimaligem Tempern ist auch für die Koerzitivfeldstärke kein Unterschied im Vergleich zu unbestrahltem Material mehr zu beobachten.

3.4 Diskussion

3.4.1 Verfärbung

Temperatur- und bestrahlungsinduzierte Verfärbungen sind bereits bei einigen Materialien beobachtet worden [95–97]. Auch in Lithiumniobat entstehen durch Erhitzen [95, 98, 99] und verschiedene Arten von Bestrahlungen (Elektronen, Neutronen, Röntgen, γ) sogenannte Farbzentren, die eine grau-bräunliche Verfärbung zur Folge haben. Es handelt sich dabei um Gitterdefekte, die sichtbares Licht absorbieren und so zu einer Verfärbung des Kristalls führen. Das einfachste Farbzentrum ist das sogenannte F-Zentrum, bei dem eine anionische Leerstelle je nach Ladung mit einem oder mehreren Elektronen besetzt wird [100]. Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) und den Spektren von Absorptionsmessungen kann man Informationen über die Beschaffenheit der Farbzentren gewinnen. Für kongruent schmelzendes LiNbO_3 , das mit einem gepulsten Elektronenstrahl bestrahlt wurde, konnten auf diese Weise verschiedene Defekttypen bestimmt werden [101]: Zum einen bilden sich in der Umgebung kationischer Defekte O^{2-} Leerstellen, sogenannte „ O^{2-} hole color centers“, die dann durch Elektronen besetzt werden und ein Farbzentrum bilden. Zum anderen werden Elektronen auch von $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ Antisite-Defekten eingefangen und bilden entsprechend „electron color centers“. Eine Dotierung des Materials, beispielsweise mit Magnesium, ändert die Konzentration der Antisite-Defekte und somit die gesamte Kristallstruktur [102]. Die Farbzentren an den $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ Antisite-Defekten werden ersetzt durch Farbzentren, die sich an den Magnesium-Komplexen bilden. Neben diesen sogenannten „tiefen Fallen“ gibt es weitere Farbzentren an strukturellen Defekten, die durch die Streuung der Elektronen im ungestörten Kristallgitter entstehen [103].

Die Bestrahlungen in dieser Arbeit werden im Vakuum bei Raumtemperatur mit ^3He durchgeführt. Eine temperaturinduzierte Verfärbung der Kristalle wird durch eine Vakuumumgebung zwar begünstigt, allerdings sind wesentlich höhere Temperaturen notwendig [95]. Auch eine Temperaturerhöhung durch die Bestrahlung, die im Rahmen einiger 10 Kelvin liegt, reicht nicht aus um Farbzentren auszubilden. Als Ursache kommt demnach nur die ^3He -Bestrahlung in Frage. Da Verfärbungen sowohl bei γ - als auch bei Elektronenbestrahlung auftreten [95], kommen im Wesentlichen bestrahlungsinduzierte Coulomb-Wechselwirkungen für die Ausbildung der Farbzentren in Frage. Es ist also anzunehmen, dass die oben beschriebenen Defekttypen auch in ^3He -bestrahltem LiNbO_3 für die Verfärbungen verantwortlich sind. Ein unterstützendes Argument ist in diesem Zusammenhang eine etwas schwächere Verfärbung bei den nahezu stöchiometrischen (NSLN) und Mg-dotierten, kongruent schmelzenden Proben (CLN:Mg) im Vergleich zu den CLN-Kristallen bei Bestrahlung mit gleicher Ionendosis. Sowohl in den NSLN-Kristallen als auch in den Mg-dotierten ist die Defektdichte geringer, so dass sich weniger Farbzentren bilden.

Lagern die Proben bei Raumtemperatur, verschwinden die Verfärbungen langsam, Tempern kann diesen Vorgang beschleunigen [78, 97]. Diese Beobachtung untermauert die vermuteten Ursachen, da elektronische Schäden mit relativ kleinen Aktivierungsenergien relativ leicht ausgeheilt werden können. Um genauere Informationen über die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhalten, bieten sich Untersuchungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie mittels isothermer Erholung bei verschiedenen Temperaturen an.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Verfärbungen der Kristalle als schneller Indikator genutzt, der den bestrahlten Bereich identifiziert. Auch bestrahlte Bereiche mit sehr klei-

nen Dosen, die sich selbst durch das Interferometer gar nicht oder nur schlecht auflösen lassen, können anhand ihrer Verfärbungen identifiziert werden.

3.4.2 Positronen-Annihilations-Spektroskopie

Die Messungen an LiNbO_3 zeigen eindeutig einen um etwa 11% erhöhten S -Parameter im bestrahlten Bereich im Gegensatz zu unbestrahltem Material. Grundsätzlich bedeutet ein erhöhter S -Parameter immer ein vermehrtes Auftreten von Zerstrahlungsprozessen der Positronen mit niederenergetischen Elektronen. Annihiliert das Positron im offenen Volumen, ist es von Valenzelektronen mit niedrigem Impuls umgeben, so dass dies der dominierende Prozess ist.

Da die Defektstruktur von LiNbO_3 nach der Bestrahlung nicht völlig geklärt ist, kann nicht genau gesagt werden, von welcher Beschaffenheit dieses offene Volumen ist. Schaut man sich allerdings die schematische Darstellung des „Coulomb explosion model“ in Abbildung 2.4 an, wird recht schnell offensichtlich, dass durch die bestrahlungsinduzierten Verlagerungen im Kristall entlang der Trajektorie offenes Volumen entsteht. Ob das offene Volumen durch bestrahlungsinduzierte Fehlstellen zustande kommt oder einfach eine Folge von Gitterverzerrungen (z.B. durch thermal spikes) ist bleibt unklar.

3.4.3 Brechungsindex

Änderungen des Brechungsindex nach Bestrahlung mit ^3He werden bei verschiedenen Zusammensetzungen von LiNbO_3 beobachtet [9, 81, 93, 94, 104]. Die bestrahlungsinduzierten Änderungen sind dabei direkt proportional zu den erzeugten Leerstellen c_{vak} [105]. Eine Abhängigkeit der Brechungsindexänderung von der spezifischen Kristallzusammensetzung ist dabei bislang nicht zu beobachten. Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Eigenschaften von CLN:Mg werden daher mit anderen Kristallzusammensetzungen, vor allem CLN, verglichen.

Stabilität

Die bestrahlungsinduzierten Brechungsindexänderungen sind in CLN und CLN:Mg-Proben über einen Zeitraum von mehreren Jahren stabil (Abbildung 3.21). Da die Proben bei Raumtemperatur und Tageslicht gelagert werden und elektronische Effekte bereits bei geringen Energien ausheilen, ist eine elektronische Natur eines Großteils dieser Änderungen auszuschließen.

Auch die Messungen der isothermen Erholung (Abbildung 3.22) untermauern dies: Während sich kleine Temperdauern überhaupt nicht auf die induzierten Änderungen auswirken, haben Behandlungen von über 10 Minuten zwar einen Einfluss auf die Brechungsindexänderungen, reduzieren diese allerdings so langsam, dass elektronische Effekte allein nicht in Frage kommen. Es müssen daher ionische Defekte für die Brechungsindexänderungen verantwortlich sein. Zur Ausheilung dieser Defekte wird eine bestimmte Energie, die sogenannte Aktivierungsenergie benötigt, die je nach Ion und umgebender Potentiallandschaft variieren kann. Der einfachste ionische Defekt ist die Verlagerung eines einzelnen Ions. Beim Überschreiten der Aktivierungsenergie kann das Ion die ihn umgebenden Potentialbarrieren überwinden und durch den Kristall diffundieren - der Defekt ist

ausgeheilt. Für undotierte CLN-Kristalle wurde mit zunehmender Temperatur eine stufenweise zunehmende Ausheilung beobachtet, was zu der Annahme führt, dass mehrere Ionen bzw. Defekttypen mit verschiedenen Aktivierungsenergien beteiligt sind [9, 93]. Da sich die Stabilität der Brechungsindexänderungen in CLN und CLN:Mg-Proben gleicht, sollte dieses Verhalten auf die CLN:Mg Kristalle übertragbar sein, so dass auch hier mehrere Aktivierungsenergien erwartet werden können.

Durch Messungen an x -cut Kristallen ist bekannt [105], dass der ordentliche Brechungsindex kleiner wird und der außerordentliche größer, so dass die Doppelbrechung vermindert wird (Abbildung 3.21). Augenscheinlich ist die Kristallstruktur stark beschädigt, was ebenfalls nicht allein durch elektronische Defekte erreicht werden kann. Insbesondere wird eine lokale Amorphisierung des Materials vorgeschlagen, bei der Nb und/oder O-Ionen durch Stöße einen Energieübertrag erfahren und dann durch eine genügend große Bremsleistung den Kristall lokal aufschmelzen und das Material dann entweder in einer anderen Phase rekristallisiert oder ein amorpher Kanal zurückbleibt [57].

Dosisabhängigkeit

Wie auch bei CLN-Kristallen beobachtet wurde [106], nimmt die Brechungsindexänderung in CLN:Mg mit steigender Ionendosis deutlich zu, ein sättigendes Verhalten ist nicht zu erkennen. Eine detaillierte Beschreibung des Verlaufes ist aufgrund der relativ großen Dosisfehler ungenau und somit gestaltet sich auch der Vergleich der verschiedenen Kristallzusammensetzungen als problematisch. Bei der Verwendung höherer Dosen gestaltet sich zudem die interferometrische Auswertung als aufwändig, da aufgrund großer Brechungsindexänderungen Phasensprünge auftreten können, die ein Verstetigen der gemessenen Phaseninformation im Interferometer erschweren. Eine genaue Beschreibung der Abhängigkeit wäre demnach nur über eine Verkleinerung des Dosisfehlers zu realisieren. Dazu müsste ein homogener Strahlfleck, z.B. durch einen bewegten Ionenstrahl, erzielt werden. Problematisch wäre aber weiterhin die Verstetigung der Phasenbilder bei zu hohen Dosen, da der Strahlfleck abrupt enden würde und keine „Auslaufzone“ besäße.

Bestrahlungsrichtungsabhängigkeit

Die Ergebnisse zeigen eine eindeutige Abhängigkeit des Brechungsindex von der Bestrahlungsrichtung in Bezug auf die c -Achse der Kristalle. Auch wenn die Änderungen der gemittelten Brechungsindexänderungen $\Delta n_{\text{gemittelt}}$ innerhalb der großzügig abgeschätzten Fehlergrenzen liegen, ist die Tendenz klar zu erkennen. Die maximalen Änderungen Δn_{max} unterliegen aufgrund der starken Abhängigkeit von der Strahlfokussierung relativ großen Schwankungen, zeigen jedoch dieselbe Tendenz. Da Channeling-Effekte ausgeschlossen werden können [107], liegt also eine Abhängigkeit des Brechungsindex von der Kristallstruktur vor. Es ergibt sich ein gitteranisotroper Anteil der Brechungsindexänderungen Δn_{ga} . Da die Änderungen jedoch nicht allein von der Bestrahlungsrichtung abhängen, ist ebenfalls ein gitterisotroper Anteil Δn_{gi} für die induzierten Änderungen verantwortlich. Insgesamt lässt sich die Brechungsindexänderung also folgendermaßen unterteilen:

$$\Delta n = \Delta n_{\text{ga}} + \Delta n_{\text{gi}} \quad (3.18)$$

Verantwortlich für den gitterisotropen Anteil der Brechungsindexänderungen ist höchstwahrscheinlich eine Veränderung in der Umgebung des Sauerstoffs. Darauf deuten Absorptionsmessungen hin, die eine engere Bindung des Wasserstoffs an den Sauerstoff prognostizieren [104]. Ein weiteres Indiz ist die Unabhängigkeit von der spezifischen Kristallzusammensetzung. Und auch für die Anisotropie (Unterschied n_e und n_o) in x -cut Kristallen wird der Sauerstoff verantwortlich gemacht, der in dem schnell oszillierenden Feld einer Lichtwelle entweder polarisierend oder depolarisierend auf seine Nachbarn (Nb bzw. Li) wirkt [28]. Ob die Veränderung der Sauerstoffumgebung durch eine Verlagerung der Kationen Nb und Li zustande kommt, oder durch eine direkte Verlagerung des Sauerstoffs ist ungewiss.

Für den gitteranisotropen Anteil, der bei Bestrahlung entlang (\Rightarrow) der c -Achse für einen etwa 15% größeren Brechungsindex sorgt, ist die Kristallstruktur verantwortlich: Ein Punktgitterdefekt kommt zustande, wenn der Energieübertrag eines einfallenden Teilchens hinreichend groß ist um das Gitteratom in eine stabile Zwischengitterlage zu bringen. Die dafür benötigte Verlagerungsenergie ist abhängig von der Potentiallandschaft, die das Gitteratom umgibt und ist somit im allgemeinen gitteranisotrop [108]. Im Fall von LiNbO_3 besteht eine Anisotropie der Nb- und Li-Ionen entlang der c -Achse, die in Abbildung 3.34 veranschaulicht wird.

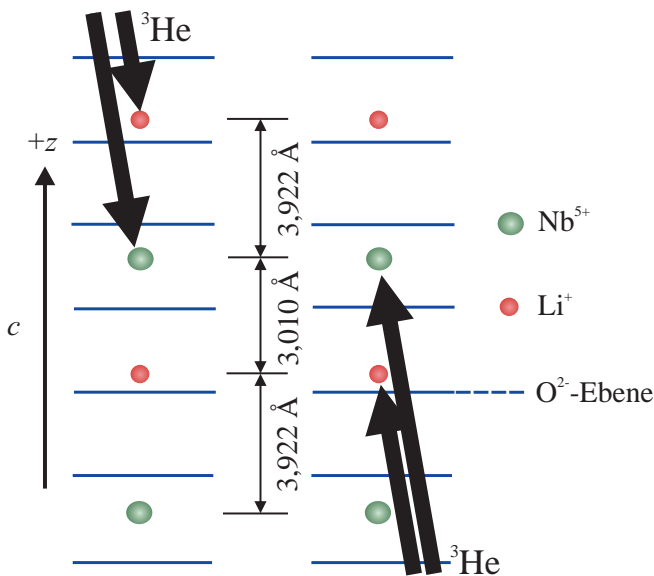


Abbildung 3.34: Aufgrund der asymmetrischen Anordnung von Li- und Nb-Ionen entlang der c -Achse ergeben sich unterschiedliche Abstände zwischen Nb-Li und Li-Nb [28]. Bei Bestrahlung entlang der c -Achse besitzt das Nb einen etwa 20% größeren Abstand zum nächsten Li als bei einer Bestrahlung gegen die c -Achse. Es ergeben sich unterschiedliche Potentiallandschaften für die beiden Bestrahlungsrichtungen, die zu veränderten Verlagerungsenergien und somit zu einem anderen Schadensbild führen können.

Die Lithium- und Niobkerne sind entlang der c -Achse aus ihren symmetrischen Positionen verschoben, wobei die Abstände von Li-Nb und Nb-Li nicht identisch sind. Bei einem Beschuss entlang (\Rightarrow) der c -Achse beträgt der Abstand eines Niobkerns bis zum nächsten Lithiumkern $3,922 \text{ \AA}$, während der Abstand bei einem Beschuss gegen die c -Achse nur $3,010 \text{ \AA}$ beträgt [28]. Die Verlagerungsenergie eines Nb-Ions sollte der Potentiallandschaft entsprechend, bei einer Bestrahlung entlang der c -Achse geringer sein als bei einer Bestrahlung gegen die c -Achse. Für die Li-Ionen gilt entsprechendes in umgekehrter Richtung.

Aufgrund von Messungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden diese Vermutungen unterstützt: Es ist bekannt, dass bei der Bestrahlung durch Stoßprozesse

Nb und/oder O-Ionen getroffen werden, die dann ihrerseits den Kristall lokal amorphisieren [57]. Die Li-Ionen kommen aufgrund einer zu geringen Bremsleistung nicht in Frage. Während Treffer auf die O-Ionen keine Gitteranisotropie der Brechungsindexänderungen verursachen sollten, können Stöße mit Nb durchaus zu einer Anisotropie führen und sind daher höchstwahrscheinlich die Ursache des gitteranisotropen Anteils der Brechungsindexänderungen. Ob für den gitterisotropen Anteil der Änderungen direkte Stöße mit den O-Ionen, oder Verlagerungen nach dem „Coulomb explosion model“ in Frage kommen ist nicht abschließend zu sagen.

3.4.4 Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von Lithiumniobat hängt empfindlich von der Kristallzusammensetzung und somit von der Defektstruktur ab. So ist beispielsweise die Leitfähigkeit für CLN um etwa 30% geringer als die Leitfähigkeit für NSLN [109]. Auch eine Dotierung mit Magnesium hat Folgen. Bei einer Dotierung oberhalb der kritischen Schwelle werden die Nb_{Li} - durch Mg_{Li} -Antisitedefekte ersetzt und die Anzahl der Fehlstellen im Kristall sinkt, dies bewirkt eine Leitfähigkeitserhöhung von etwa 20%. Ursache ist die, durch die Kristallstruktur bedingte, unterschiedliche Anzahl an Defektzentren, die als „Fallen“ die Lebensdauer der Ladungsträger im Leitungsband beeinflussen. Zusätzlich kann die Leitfähigkeit photonisch oder thermisch erhöht werden, wie im Abschnitt **Alternative Methoden** noch genauer erklärt wird. Um die Ursachen der bestrahlungsinduzierten Leitfähigkeitserhöhung zu spezifizieren werden die einzelnen Ergebnisse aus Kapitel 3.3.4 diskutiert und miteinander verglichen.

Stabilität

Anders als die induzierten Brechungsindexänderungen bleibt die erhöhte Leitfähigkeit der Proben nicht über einen längeren Zeitraum stabil. Ein messbarer Effekt verschwindet auf einer Zeitskala von mehreren Monaten (Abbildung 3.28), wobei die Proben bei Raumtemperatur und Tageslicht gelagert werden. Dieses Verhalten lässt im Wesentlichen nur elektronische Defekte als Ursache für die erhöhte Leitfähigkeit zu.

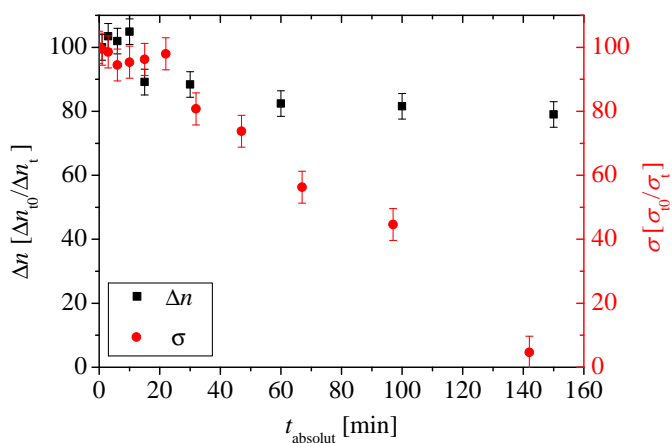


Abbildung 3.35: Isotherme Erholung der Leitfähigkeit und der Brechungsindexänderung bei 200°C: Der Verlauf der Ausheilung unterscheidet sich deutlich und lässt auf zwei verschiedene Defekte schließen.

Die Messungen zur isothermen Erholung (Abbildung 3.29) zeigen, dass Tempern bei 200°C diesen Vorgang stark beschleunigen kann. Zwar setzt eine Absenkung der Leitfähigkeit

erst bei einer Temperdauer von etwa 20 Minuten ein, was allerdings dadurch erklärt werden kann, dass die einzelnen Temperschritte unter 5 Minuten einfach zu kurz sind um den Kristall vollständig zu erwärmen. Wird der Kristall bei längerer Dauer im Ofen komplett erwärmt, sinkt die Leitfähigkeit dramatisch ab und verschwindet in einem relativ kurzen Zeitintervall vollständig.

Abbildung 3.35 zeigt einen direkten Vergleich der Leitfähigkeits- und Brechungsindexabnahme bei isothermer Erholung der Proben bei 200°C. Das unterschiedliche Ausheilverhalten deutet eindeutig auf zwei verschiedene Defekte, die für die Modifikation der Leitfähigkeit bzw. des Brechungsindex verantwortlich sind.

Intensitätsabhängigkeit

Dass die Leitfähigkeit von LiNbO_3 empfindlich von der Intensität abhängt, bei der die Bestrahlung durchgeführt wird, kann im Wesentlichen zwei Ursachen haben: Zum einen ist es denkbar, dass bei verschiedenen Strahlungsintensitäten unterschiedliche Prozesse im Kristall ablaufen, die zu einem veränderten Schadensbild führen; zum anderen besteht die Möglichkeit, dass eine stärkere Erwärmung des Kristalls bei höheren Strahlungsintensitäten auftritt und auf diese Weise einige Effekte ausgeheilt werden.

Falls für die verwendeten Intensitäten ein verändertes Schadensbild im Kristall auftritt, sollte dieses intuitiv mit wachsender Intensität zunehmen. Die Messergebnisse in Abbildung 3.24 zeigen allerdings eindeutig, dass eine höhere Leitfähigkeit, also ein größerer Effekt, bei geringeren Strahlungsintensitäten vorliegt.

Aus diesem Grund ist vermutlich eine stärkere Erwärmung bei größeren Strahlungsintensitäten für den Abfall der Leitfähigkeit verantwortlich. Bei den Bestrahlungen werden Temperaturen von 20°C bis hin zu etwa 60°C gemessen, die von der verwendeten Strahlungsintensität abhängen (vgl. Kapitel 3.3.1). Höhere Temperaturen bedeuten eine größere Beweglichkeit der Teilchen, die zu einem Ausheilen der verursachten Schäden führen kann und somit die Leitfähigkeit quasi durch simultanes Tempnern verringert wird. Durch die geringen Temperaturerhöhungen, die bei der Bestrahlung auftreten, ist der Effekt mit moderatem Tempnern der Kristalle vergleichbar.

Photoleitfähigkeit

Wie die Messungen mit und ohne Raumbeleuchtung zeigen, besteht bei den bestrahlten Proben eine generelle Leitfähigkeitserhöhung und eine zusätzlich erhöhte Photoleitfähigkeit (Abbildung 3.25). Bei unbestrahlten Proben des gleichen Typs ist eine Photoleitfähigkeit nicht messbar und belegt damit bestrahlungsinduzierte Defekte als Ursache.

Wie bereits aus der geringen Stabilität der Leitfähigkeitserhöhung gefolgert wurde, lassen die geringen Aktivierungsenergien ebenfalls nur elektronische Umverteilungsprozesse als Ursache zu. Die Leitfähigkeit wird demnach durch die Anzahl der ins Leitungsband gehobenen Elektronen und ihrer Lebensdauer charakterisiert. Durch die bestrahlungsinduzierte Leitfähigkeitserhöhung muss daher mindestens einer dieser Effekte begünstigt werden: Zum einen wäre es denkbar, dass durch die Ionenbestrahlung Defekte im Material besser abgeschirmt werden, die als „Elektronenfallen“ die Lebensdauer der Ladungsträger im Leitungsband verkürzen. Eine andere potentielle Möglichkeit sind Verspannungen des Kristallgitters, wie sie auch an Domänengrenzen auftreten und so laut MIZUUCHI et al. die Leitfähigkeit erhöhen [110]. Eine weitere Option sind flache Zentren im Kristall,

die sich durch die Bestrahlung gebildet haben und besonders große Entweichraten der Elektronen ins Leitungsband besitzen. Da nicht nur die Photoleitfähigkeit der Proben, sondern auch die Dunkelleitfähigkeit erhöht ist, wären zwei Zentren mit verschiedenen Aktivierungsenergien denkbar, wahrscheinlicher ist jedoch, dass die gleichen Defekte für die Dunkel- und Photoleitfähigkeit verantwortlich sind und durch die photonische Anregung zusätzliche Elektronen angeregt werden.

Welche Art von Defekt letztendlich für die Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich ist, oder ob sogar eine Kombination aus diesen Möglichkeiten die Ursache ist, kann abschließend nicht eindeutig geklärt werden.

Dosisabhängigkeit

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bestrahlungsdosen wuchs die Leitfähigkeit kontinuierlich mit zunehmender Ionendosis, eine Sättigung des Effektes konnte noch nicht beobachtet werden. Eine qualitative Aussage des Verlaufes ist aufgrund der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Instabilität der erhöhten Leitfähigkeit sehr schwierig.

Bestrahlungsrichtungsabhängigkeit

Auch die Leitfähigkeit der bestrahlten Proben weist eine Gitteranisotropie auf (Abbildung 3.27) und wird mit zunehmender Ionendosis immer deutlicher. Qualitative Rückschlüsse über den Verlauf des Effektes entlang der Dosis können aufgrund der bereits oben ausgeführten Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit nicht gemacht werden.

Wie bereits bei den Brechungsindexänderungen (vgl. Kapitel 3.4.3, Abschnitt „**Richtungsabhängigkeit**“) liegt die Anisotropie dieses Effektes in der Kristallstruktur begründet. Aufgrund der geringen Stabilität der Leitfähigkeitserhöhung können ionische Defekte als direkte Verursacher allerdings ausgeschlossen werden. Die Nb-Ionen, die abhängig von der Bestrahlungsrichtung in Bezug zur c -Achse eine unterschiedliche Verlagerungsenergie besitzen kommen demnach nicht in Frage. Allerdings liegt die Vermutung nahe, dass durch die ionischen gitteranisotropen Defekte auch die elektronische Defektstruktur beeinflusst wird und auf diese Weise eine Gitteranisotropie elektronischer Defekte entsteht.

Alternative Methoden

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes erwähnt, kann die Leitfähigkeit in Lithiumniobat auch durch thermische oder photonische Effekte erhöht werden. Bei Beleuchtung jenseits der Bandkante (334 nm, bzw. 351 nm) tritt trotz einer nur unwesentlichen Absorption eine lichtinduzierte Photoleitfähigkeit in CLN:Mg-Kristallen auf [59, 111]. Da dieser Effekt in CLN-Proben nicht beobachtet wird liegt die Ursache in der Kristallstruktur begründet, die auch ohne Beleuchtung die Leitfähigkeit von CLN:Mg erhöht [109]. Eine Nachhaltigkeit dieses photoinduzierten Effektes ist nicht zu beobachten (d.h. nach Ausschalten der Beleuchtung fällt die Leitfähigkeit wieder auf ihren ursprünglichen Wert), wodurch im Wesentlichen nur elektronische Ladungsträger mit geringen Aktivierungsenergien als Verursacher in Frage kommen. Während die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von elektronischen Defekten abhängt, nimmt mit steigender Temperatur die ionische Leitfähigkeit zu [112].

Während sich photonisch und thermisch induzierte Leitfähigkeitserhöhungen simultan mit der Beleuchtung/Temperatur ändern, hat die Leitfähigkeitserhöhung durch die Bestrahlung eine größere Beständigkeit. Vermutlich liegen also veränderte Bedingungen vor. Interessant wäre in diesem Zusammenhang ein Zusammenspiel von Temperatur, Beleuchtung und Bestrahlung.

Ein von MIZUUCHI et al. beobachteter Anstieg der Leitfähigkeit um etwa drei Größenordnungen durch eine Domäneninversion in CLN:Mg-Kristallen wird auf eine erhöhte Leitfähigkeit an den Domänengrenzen zurückgeführt [110, 113]. Da sich an Domänengrenzen innerhalb weniger Gitterabstände die Spontanpolarisierung ändert, entstehen große Verspannungen, die auch bei Bestrahlungen im Kristall auftreten. Es wäre demnach denkbar, dass die Leitfähigkeitserhöhung in bestrahltem LiNbO_3 zumindest teilweise durch Verspannungen des Kristallgitters entsteht.

3.4.5 Polungsverhalten

Das Polungsverhalten der untersuchten Proben entspricht im Wesentlichen dem aus der Literatur bekannten Verhalten [37, 59]: Die ersten beiden Domäneninversionen (E_C^1 und E_C^{-1}) unterscheiden sich von allen folgenden Inversionen in Vorwärts- ($E_{C,v}$) und Rückwärtsrichtung ($E_{C,r}$), die in einem gewissen Rahmen beliebig oft reproduzierbar sind.

Die bestrahlten CLN:Mg-Proben zeigen im Vergleich zu unbestrahlten Kristallen jedoch einen wesentlichen Unterschied: Es ergeben sich zwei charakteristische Polungsintervalle für den bestrahlten und unbestrahlten Bereich (vgl. Abbildung 3.32). Das erste Polungsintervall kann durch Spannungsdoppelbrechungsaufnahmen dem bestrahlten Bereich zugeordnet werden und hat eine um etwa 10% - 15% verminderte Koerzitivfeldstärke im Vergleich zu dem unbestrahlten Bereich, der das zweite Polungssignal verursacht. Die Werte der Koerzitivfeldstärke für das zweite Polungsintervall, also den unbestrahlten Bereich, liegen bei etwa $E_C^u = (6 \pm 0,2)$ kV/mm und sind mit Literaturwerten für unbestrahlte Kristalle vergleichbar.

Für die stöchiometrischen NSLN:Mg-Proben ist kein Einfluss der Bestrahlung auf das Polungssignal erkennbar. Mit Koerzitivfeldstärken von $E_C = (2,4 \pm 0,2)$ kV/mm bei einer linearen Erhöhung von 5 V/s und einem Schwellwert von $0,2 \mu\text{A}$ sind die Werte mit aus der Literatur bekannten Koerzitivfeldstärken von $E_C = (2,5 \pm 0,2)$ kV/mm bei einer linearen Erhöhung von 30 V/s und einem Schwellwert von $1 \mu\text{A}$ für gleiche Elektrodenflächen vergleichbar [59]. Auch die Form des Polungssignals ändert sich nicht merklich im Vergleich zu unbestrahltem Material.

Da die Koerzitivfeldstärke im Wesentlichen von der Defektstruktur des Material abhängt, ist es zunächst nicht verwunderlich, dass auch bestrahlte NSLN:Mg- und CLN:Mg-Proben ein unterschiedliches Verhalten zeigen. Generell lässt sich beobachten, dass CLN die größte Koerzitivfeldstärke besitzt, die mit zunehmender Stöchiometrie abnimmt. Auch eine Dotierung mit Magnesium vermindert die Koerzitivfeldstärke [114]. Erklärt wird dieses Verhalten üblicherweise mit Hilfe des Pinning-Modells: Mit steigender Defektdichte erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass die Domänenwand in ihrer Bewegung behindert wird und dadurch die Koerzitivfeldstärke steigt [72, 115]. Eine andere Vermutung geht davon aus, dass Li^+ -Ionen leichter durch die Sauerstoffebenen zu drücken sind als Nb_{Li}''' und Mg_{Li}' -Ionen [58, 116]. Geht man zunächst von der ersten These aus, so entsteht durch die Bestrahlung eine bessere Abschirmung der Defekte und vermindert dadurch

die Koerzitivfeldstärke. Legt man die These zugrunde, dass die Inversion mit wachsendem Ladungsunterschied zwischen Ion und Sauerstoffebene schwieriger wird, so wäre eine mögliche Erklärung der Elektroneneinfang an den Antisite-Defekten, wie es zur Bildung von Farbzentren vorgeschlagen wird (vgl. Kapitel 3.4.1).

Dass die Koerzitivfeldstärke bei NSLN:Mg-Proben nicht reduziert werden kann, deutet darauf hin, dass die verursachenden Defekte hier gar nicht vertreten sind. Eine andere Möglichkeit ist, dass diese Effekte durch die wesentlich niedrigere Koerzitivfeldstärke nicht ins Gewicht fallen.

Stabilität

Das charakteristische Polungssignal mit den beiden Polungsintervallen für den bestrahlten und den unbestrahlten Bereich ist über einen Zeitraum von mehreren Jahren nur teilweise stabil. Die beiden klar trennbaren Polungsintervalle verschwinden und es entsteht ähnlich wie bei hohen Dosen (vgl. Kapitel 3.32) ein Verschwimmen der beiden Signale, die schließlich zu einem Signal zusammenwachsen. Das Einsetzen der Domäneninversion findet zunächst weiterhin bei einer reduzierten Koerzitivfeldstärke statt, die sich im Laufe der Zeit jedoch der Koerzitivfeldstärke unbestrahlter Proben annähert.

Moderates Tempern der Kristalle bei 150°C bzw. 200°C (Abbildung 3.33) kann diesen Vorgang beschleunigen und führt schließlich zu einem Signal, das sich von dem eines unbestrahlten Kristalls nicht mehr unterscheiden lässt.

Dosisabhängigkeit

Die Reduktion der Koerzitivfeldstärke kann durch höhere Ionendosen bei der Bestrahlung nicht gesteigert werden, was auf eine Sättigung des Effektes hinweist (vgl. Abbildung 3.32). Da bereits bei kleinen Dosen die Koerzitivfeldstärke auf etwa den gleichen Wert abfällt, müssen isolierte Defekte vorliegen, die durch stärkere Bestrahlung nicht aufsummiert werden. Im Gegensatz zu der Koerzitivfeldstärke ändert sich die Signalform durch die Bestrahlungsdosis; so kommt es für Ionendosen im mittleren Bereich ($1 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$) zu den deutlich trennbaren Signalen, während es bei hohen Dosen ($1 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$) bereits zu einem Verschwimmen der Signale kommt. Die Ursache hierfür könnte ein Übergreifen der Domäneninversion auf unbestrahlte Bereiche bei zu hohen Dosen sein, das die beiden Signale verschmelzen lässt.

Bestrahlungsrichtungsabhängigkeit

Ein Unterschied im Polungsverhalten der \Rightarrow und \Leftarrow Proben kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beobachtet werden. Für beide Bestrahlungsrichtungen tritt ein zweites Polungssignal mit einer verminderten Koerzitivfeldstärke für den bestrahlten Bereich auf, ein Unterschied in der ermittelten Koerzitivfeldstärke kann nicht beobachtet werden. Dies könnte bedeuten, dass der Effekt für beide Bestrahlungsrichtungen identisch ist, oder dass er so klein ausfällt, dass er in den statistischen Schwankungen dieses dynamischen Prozesses verschwindet.

Alternative Methoden

Analog zur Leitfähigkeit kann auch die Koerzitivfeldstärke durch thermische und photonische Anregung verändert werden. Durch Beleuchtung im sichtbaren [14] und UV-Bereich [60, 117, 118] kann die Koerzitivfeldstärke von LiNbO_3 vermindert werden. Für CLN:Mg-Kristalle wird beispielsweise eine Reduzierung bis zu 50% mit UV-Beleuchtung der Wellenlänge 334 nm erreicht [59]. Die Beobachtungen hängen zum Teil von der Kristallzusammensetzung ab, so dass die Ursachen zumindest teilweise in der Defektstruktur des Materials vermutet werden.

Auch eine Erwärmung der Kristalle kann die Koerzitivfeldstärke deutlich vermindern und ist daher oftmals ein Bestandteil zur Herstellung von PPLN [110]. Die Kristallzusammensetzung scheint in diesem Fall keine Rolle zu spielen, da sowohl in undotiertem, als auch in dotiertem Material E_C um bis zu 70% herabgesetzt werden konnte [111].

Da ein additives Verhalten der beiden Effekte beobachtet werden [111] konnte sind verschiedene Defektursachen für die photonische und thermische Leitfähigkeit wahrscheinlich. Ob bei der Bestrahlung weitere Defekttypen entstehen, oder die Defektstruktur im Wesentlichen mit der thermisch und photonisch induzierten verglichen werden kann ist unklar. Aufschluss könnten Experimente geben, die den Einfluss einer Beleuchtung und/oder Erwärmung von bestrahltem Material untersuchen.

3.4.6 Fazit

Durch die Bestrahlung mit ^3He werden die Materialeigenschaften von LiNbO_3 vielfältig modifiziert: Es entstehen langzeitstabile Brechungsindexänderungen, die aufgrund ihrer Beständigkeit auf ionische Defekte zurückgeführt werden. Während der gitterisotrope Anteil dieser Änderungen hauptsächlich durch eine Veränderung der Sauerstoffumgebung (Verlagerungen + Verzerrungen der O-Ionen) zustande kommt, resultiert der gitteranisotrope Anteil vermutlich aus Stoßprozessen mit den Nb-Ionen.

Die Modifikationen des Polungsverhaltens, der Leitfähigkeit und die Verfärbungen sind deutlich kurzlebiger und daher im Wesentlichen elektronischer Natur. Die bei der Leitfähigkeit beobachtete Gitteranisotropie kann somit nicht direkt durch die Nb-Ionen verursacht werden, die abhängig von der Bestrahlungsrichtung veränderte Verlagerungsenergien besitzen. Es wäre allerdings durchaus denkbar, dass die entstehenden Amorphisierungskanäle bzw. die veränderte ionische Umgebung im Allgemeinen die elektronische Defektstruktur beeinflusst und auf diese Weise gitteranisotrope elektronische Defekte entstehen.

3.4.7 Ausblick

Die Modifizierung geeigneter Materialparameter in Lithiumniobat oder ähnlichen Kristallen wird bereits seit vielen Jahren untersucht und spielt auch in Zukunft eine wichtige Rolle in der aktuellen Forschung. Dabei ist eine detaillierte Kenntnis der Defektstruktur erforderlich, die für die Modifikation der Materialparameter verantwortlich ist. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an ^3He bestrahlten CLN:Mg-Kristallen haben zu neuen Erkenntnissen geführt und werfen Fragen auf, die interessante Anknüpfungspunkte bieten.

Um die für die bestrahlungsinduzierte Verfärbung verantwortlichen Defekte genauer zu spezifizieren könnten Aktivierungsenergien aus Messungen zur isothermen Erholung gewonnen werden. Auch ein Vergleich von verschiedenen Kristallzusammensetzungen könnte hier näheren Aufschluss geben.

Um eine detailliertere Aussage über den Verlauf der Brechungsindexänderung mit steigender Ionendosis geben zu können, sollte der experimentelle Aufbau verbessert werden. Um dies zu erreichen könnte beispielsweise der automatische Probenwechsler kontinuierlich gedreht werden um so wesentlich homogenere Strahlflecken auf den Proben zu erzeugen. Der große Fehler aufgrund des Strahlprofils würde demnach entfallen. Besonders interessant wäre hier ein direkter Vergleich der verschiedenen Kristallzusammensetzungen. Durch die Bestrahlung innerhalb eines einzigen Experimentes und unter solch konstanten Bedingungen würden auch minimale Unterschiede ins Gewicht fallen.

Um die Ursachen der Richtungsabhängigkeit der Bestrahlung bezüglich der c -Achse zu untersuchen würden sich Messungen an verwandten Materialien wie beispielsweise LiTaO_3 anbieten, die ebenfalls aufgrund ihrer Kristallstruktur gitteranisotrope Verlagerungsenergien der einzelnen Ionen besitzen.

Die für die Leitfähigkeitserhöhung verantwortlichen Defekte durch Aktivierungsenergien aus Messungen zur isothermen Erholung zu identifizieren ist leider aufgrund der geringen Stabilität des Effektes nicht sinnvoll. Um weitere Informationen zu erhalten würden sich Intensitäts- und Wellenlängenabhängige Messungen mit Beleuchtung anbieten. Auch ein genauer Einfluss der Umgebungstemperatur könnte neue Erkenntnisse liefern.

Auch sollte versucht werden, Hologramme in die Kristalle einzuschreiben. Da die Photoleitfähigkeit sehr groß ist, ist mit sehr kurzen Antwortzeiten zu rechnen, was für ein eigentlich sehr langsames Material wie LiNbO_3 von großem Interesse ist.

Die bestrahlungsinduzierte Koerzitivfeldstärkenreduzierung kann aufgrund der Unabhängigkeit von der Ionendosis auf eine begrenzte Anzahl an Defekten zurückgeführt werden. Es ist bekannt, dass die E_C auch durch Beleuchtung und eine Temperaturerhöhung vermindert werden kann. Ein Zusammenspiel dieser drei Komponenten könnte Aufschluss darüber geben, ob die gleichen Prozesse zugrunde liegen oder völlig verschiedene. In diesem Zusammenhang wäre auch eine noch stärker verminderte Koerzitivfeldstärke denkbar.

Weitere Messungen an bestrahltem Kristallmaterial mit Positronen-Annihilations-Spektroskopie sind nicht sinnvoll. Das große Problem ist hier die Kristallstruktur von LiNbO_3 , die auch im unbestrahlten Bereich über eine sehr große Defektdichte verfügt und so der Referenzwert für unbestrahltes Material recht großen Fehlern unterliegt. Eine Abhängigkeit des S -Parameters beispielsweise von der Ionendosis wäre mit so großen Fehlern behaftet, dass keine qualitativen Aussagen über den Verlauf möglich wären.

4 Mikroskopische Untersuchungen

In diesem Teil der Arbeit werden strahlungsinduzierte, mikroskopisch kleine Strukturen im Bereich nm bis μm in LiNbO_3 hergestellt und untersucht. Den Schwerpunkt bilden räumlich modulierte Domänen- und Brechungsindexmuster, die besonders im Hinblick auf spätere Anwendungen von großem Interesse sind.

4.1 Proben

Wie die Proben für die makroskopischen Untersuchungen (Kapitel 3.1) werden die Kristalle von Yamaju Ceramics Co. Ltd. (Japan) bezogen und mit optisch polierten Oberflächen geliefert. Für die mikroskopischen Untersuchungen des folgenden Kapitels werden allerdings ausschließlich kongruent schmelzende z -cuts mit einer Magnesiumdotierung von 5 mol% verwendet. Die Kristalldicke liegt mit $500 \mu\text{m}$ deutlich vor dem BRAGGPEAK (vgl. Abbildung 2.3(b)), so dass die Ionen den kompletten Kristall durchfliegen.

4.2 Methoden

In diesem Abschnitt werden zwei Aufbauten vorgestellt, die speziell zur Bestrahlung der Kristalle mit Strukturen im μm -Bereich entwickelt wurden und somit unter anderem die Herstellung von Brechungsindexgittern ermöglichen. Des Weiteren wird eine Standardmethode zur Herstellung von ferroelektrischen Domänenmustern, die Oberflächenbeschichtung mit Elektrodenmasken erläutert. Methoden zum Nachweis der erzeugten Strukturen sind nach den jeweiligen Abschnitten beschrieben.

4.2.1 Herstellung von Bestrahlungsmustern mit einem Verschiebeschlitz

Analog zu den Proben für die makroskopischen Untersuchungen werden auch die Proben für die mikroskopischen Untersuchungen am Bonner Zyklotron bestrahlt (vgl. Kapitel 3.2.1). Neben dem bereits vorgestellten automatischen Probenwechsler wird in diesem Teil der Arbeit ein weiterer Aufbau vorgestellt, der durch einen verschiebbaren Schlitz eine strukturierte Bestrahlung ermöglichen.

Um ein räumlich moduliertes Bestrahlungsmuster auf dem Kristall zu erzeugen, wird ein Aufbau benutzt, bei dem hinter der Graphitblende eine zusätzliche Schlitzblende mit kleiner Öffnung positioniert ist. Die Probe befindet sich auf einem steuerbaren Verschiebetisch

und ist mit Wärmeleitpaste kontaktiert.

In Abbildung 4.1(a) ist der Aufbau des Experimentes schematisch dargestellt. Zur Herstellung der Schlitzblende wurde Tantal als Material gewählt, da es stark absorbierend für hochenergetische Heliumionen ist, so dass eine Blendenstärke von $300\ \mu\text{m}$ ausreicht um die Ionen vollständig zu absorbieren.

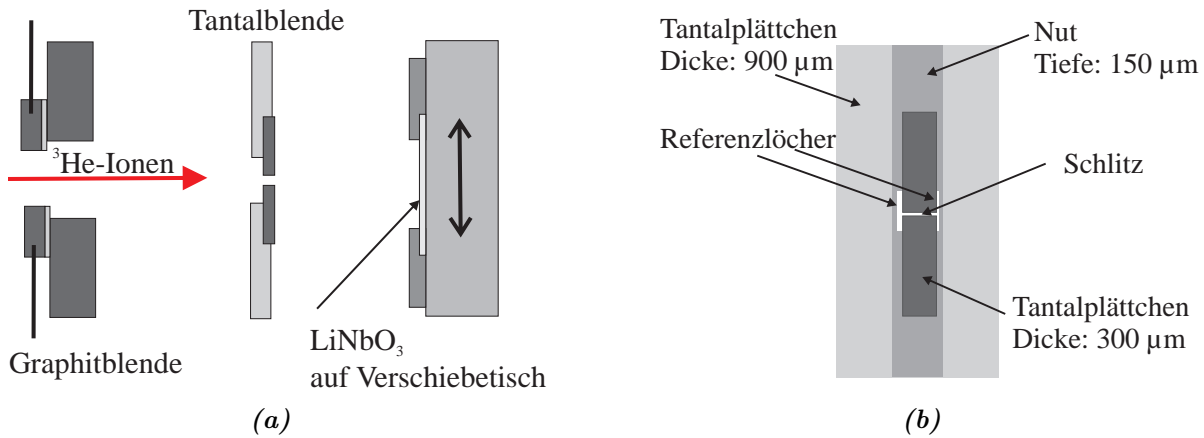


Abbildung 4.1: Gitterbestrahlungen: (a) zeigt den schematischen Aufbau von Graphitblende, Tantalblende und Probe. (b) verbildlicht die Details der Tantalblende.

Da eine geringe Gitterperiode von nur einigen μm erreicht werden soll, gestaltet sich die Herstellung der Blende als relativ schwierig. Grundgerüst ist ein $900\ \mu\text{m}$ starkes Tantalplättchen mit den Maßen $1 \times 3\ \text{cm}^2$, wie es in Abbildung 4.1(b) gezeigt ist. Entlang der Längsseite verläuft mittig eine $4\ \text{mm}$ breite und $150\ \mu\text{m}$ tiefe Nut, in deren Mitte sich ein $3 \times 3\ \text{mm}^2$ großes Loch befindet. In die Nut und das Loch zur Hälfte bedeckend wird ein Tantalplättchen der Stärke $300\ \mu\text{m}$ geklebt. Nach Aushärten des Klebstoffes wird die zweite Tantalbacke unter dem Mikroskop in die gewünschte Position gebracht. Da die beiden Tantalplättchen etwas schmaler als das Loch sind, befinden sich oberhalb und unterhalb des entstandenen Schlitzes zwei Referenzlöcher.

Auch die Justage der Schlitzblende ist sehr empfindlich, da bereits minimale Winkelabweichungen ein Durchfliegen des nur einige μm breiten, jedoch $300\ \mu\text{m}$ tiefen Tantalschlitzes verhindern. Die Ionen müssen exakt senkrecht auf den Schlitz treffen. Um dies zu erreichen, wird das Experiment am Strahlplatz 8 der Strahlführung eingebaut (vgl. Abbildung 3.1). Durch Ausschalten der letzten strahlformenden Elemente erhält man eine lange parallel verlaufende Strecke. Mithilfe eines auf die Strahlführung einjustierten Lasers wird der Aufbau ausgerichtet, so dass der Schlitz senkrecht zum Ioneneinfall steht.

4.2.2 Herstellung von Bestrahlungsmustern mit einem Mikrostrahl

Eine alternative Technik, um ein strukturiertes Bestrahlungsmuster zu erzeugen, macht sich die Ionenoptik zunutze und wird mit diesem Mikrostrahl Aufbau verfolgt. Analog zur Optik können durch strahlformende Elemente Abbildungen mit verändertem Maßstab geschaffen werden. Am Strahlplatz 2 (vergleiche Abb. 3.1) wird die Abbildung des Schlitzes

SX1D mit einer langen Gegenstandsweite und einer kurzen Bildweite auf den Probenort am Strahlplatz fokussiert. Der als Gegenstand dienende Schlitz SX1D ist bereits in der Strahlführung vorhanden und kann auf etwa 0,1 mm genau eingestellt werden. Um die notwendigen Parameter zu finden, werden Simulationsrechnungen mit dem Programm PSI Graphic TRANSPORT [119] durchgeführt. Auf diese Weise wird eine 10-fach verkleinerte Abbildung des Schlitzes SX1D am Bestrahlungsort möglich.

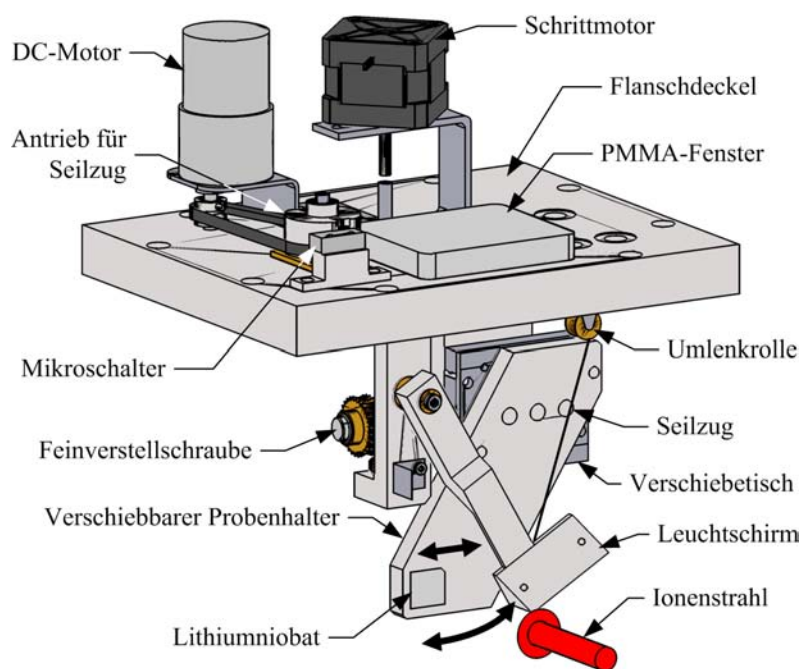


Abbildung 4.2: Skizze des Mikrostrahl-Versuchsaufbaus: Die grobe Justage des Ionenstrahls wird auf einem Leuchtschirm durch ein Sichtfenster vorgenommen. Für die Bestrahlung der Probe wird der Leuchtschirm aus dem Strahlengang herausgefahren und der Kristall je nach Bedarf auf dem verschiebbaren Probentisch in die gewünschte Position gebracht.

Der in Abbildung 4.2 dargestellte Versuchsaufbau zeigt den mit Wärmeleitpaste kontaktierten Kristall auf einem Probenhalter. Durch elektrisch isoliertes Anbringen an einem steuerbaren Verschiebetisch ist es möglich den Probenhalter samt Kristall zu verschieben und den auftreffenden Strom zu messen. Ein Leuchtschirm vor der Probe bietet die Möglichkeit einer groben Justage der Strahlage. Über einen motorisierten Seilzug kann der Leuchtschirm aus dem Strahlengang bewegt und dabei durch ein PMMA-Fenster im oberen Flanschdeckel beobachtet werden.

Eine weitere Notwendigkeit bei diesem Aufbau ist eine Nachweistechnik, die den Strahldurchmesser in Echtzeit wiedergibt. Zu diesem Zweck wird ein sogenannter Beam-Profile-Scanner aus dem Jahr 1985 [120] reaktiviert. Ein Kohlenstofffaden mit einem Durchmesser von 50 μm ist elektrisch isoliert an einem Schlitten befestigt (Abbildung 4.3). Durch eine präzise, steuerbare Mechanik kann der Schlitten und damit der Kohlenstofffaden durch den Ionenstrahl bewegt werden und so den von Sekundärelektronen erzeugten Strom mit einem Pikoamperemeter messen. Das Stromsignal des Fadens wird auf den Gesamtstrom normiert, der auf den Probenhalter trifft, so dass die Messung intensitätsunabhängig ist.

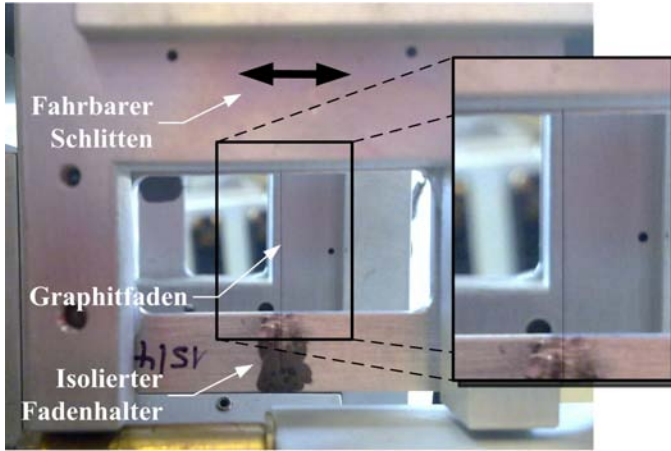


Abbildung 4.3: Gezeigt ist der Kohlenstofffaden des Beam-Profiles-Scanners, der an einem isolierten Halter angebracht ist. Durch Verfahren des Fadens durch den Ionenstrahl kann die Strahlform vermessen werden.

Mittels eines seitlich angebrachten Flansches kann der Beam-Profiles-Scanner unmittelbar vor den Probenhalter gebracht werden, so dass das gemessene Strahlprofil mit dem in den Kristall eingeschriebenen Muster übereinstimmt.

4.2.3 Nachweistechniken für Bestrahlungsmuster

Die mit einem Bestrahlungsmuster einhergehende Brechungsindexänderung ist je nach räumlicher Größe mit der bereits vorgestellten interferometrischen Methode (vgl. Kapitel 3.2.2) bestimmbar. Für periodische Brechungsindexstrukturen gibt es zusätzlich die Option ebene Lichtwellen zu beugen und an diesen Gittern den Beugungswirkungsgrad zu bestimmen. Dabei werden die von der Probe in Richtung I_{trans} und I_{diff} ausgehenden Intensitäten des transmittierten und abgebeugten Lichtes als Funktion der Abweichung vom Braggwinkel $\theta - \theta_{\text{B}}$ bestimmt. Das Verhältnis der abgebeugten Intensität I_{diff} zur Gesamtintensität $I_{\text{diff}} + I_{\text{trans}}$ wird als Beugungswirkungsgrad bezeichnet:

$$\eta = \frac{I_{\text{diff}}}{I_{\text{diff}} + I_{\text{trans}}} \quad (4.1)$$

Mit den in der Holographie üblichen dimensionslosen Parametern

$$\nu = \frac{\Delta n \cdot \pi \cdot d}{\lambda \cdot \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

$$\xi = \frac{K \cdot d}{2} (\theta - \theta_{\text{B}}) \quad (4.3)$$

$$(4.4)$$

lautet der Beugungswirkungsgrad η nach Kogelnik [121]:

$$\eta = \nu^2 \cdot \frac{\sin^2 \sqrt{\nu^2 + \xi^2}}{\nu^2 + \xi^2} \quad (4.5)$$

Dabei ist $K = 2 \cdot \pi \cdot \lambda^{-1}$ die Wellenzahl, d die Dicke und Δn der Brechungsindex des Gitters und λ entspricht der Wellenlänge des Referenzlichtes.

Der Winkel zwischen dem eingestrahlenen Licht und der Normalen zur Kristalloberfläche wird durch θ beschrieben, der Braggwinkel durch θ_B . Stimmen θ und θ_B exakt überein, wird die Braggbedingung

$$\sin\theta_B = \pm m \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot g} \quad (4.6)$$

für ein Beugungsmaximum der Ordnung m erfüllt und Gleichung 4.5 vereinfacht sich zu:

$$\eta = \sin^2 \nu \quad (4.7)$$

Abbildung 4.4 zeigt den Aufbau zur Bestimmung des Beugungswirkungsgrades. Der Kristall befindet sich auf einem Drehtisch und wird im Bereich des Gitters mit einem polarisierten, unaufgeweiteten HeNe-Laserstrahl der Wellenlänge 633 nm beleuchtet. Die Polarisation des Messlichtes spielt aufgrund der Probengeometrie keine Rolle. Zwei Photodioden messen die Intensitäten I_{diff} und I_{trans} . Der Drehwinkel des Probentisches liegt im Bereich von -10° bis $+10^\circ$, so dass man den Beugungswirkungsgrad in Abhängigkeit des Winkel θ bestimmen kann.

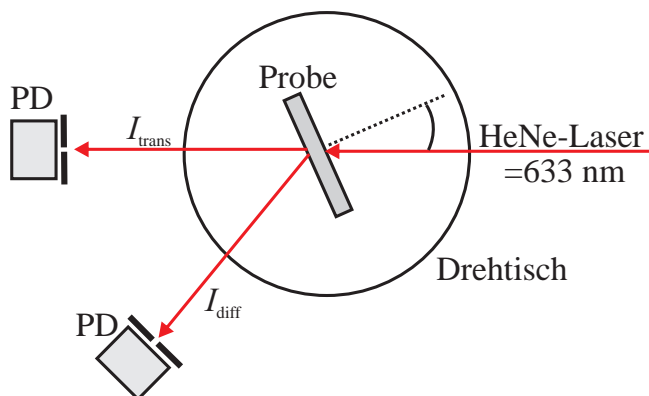


Abbildung 4.4: Aufbau zur Bestimmung des Beugungswirkungsgrades: Der Kristall befindet sich auf einem Drehtisch und wird im Bereich des Gitters von einem Laser beleuchtet. Zwei Photodioden (PD) messen die Intensität des transmittierten und abgebeugten Lichtes, so dass der Beugungswirkungsgrad in Abhängigkeit des Drehwinkels ermittelt werden kann.

4.2.4 Herstellung von Domänenmustern

Die Erzeugung von ferroelektrischen Domänenstrukturen ist für viele Anwendungen interessant, wobei der Schwerpunkt auf der Herstellung von periodisch gepoltem Lithiumniobat (PPLN) liegt, das zur nichtlinearen Frequenzkonversion durch Quasiphasenanpassung benötigt wird. Seit in den frühen 80ern die ersten Versuche unternommen wurden um PPLN durch eine spezielle Czochralski Technik herzustellen [122, 123] haben sich im Laufe der Zeit viele verschiedene Techniken entwickelt. Ein Durchbruch gelang 1992 mit der Entdeckung LiNbO_3 durch Anlegen von elektrischen Feldern zu polen [12], was eine regelrechte Flut von Veröffentlichungen mit sich brachte [18, 124–131]. Das sogenannte „electrical field poling“ ist heute die gängigste und effektivste Methode zur Herstellung von PPLN und wird auch im Rahmen dieser Arbeit benutzt.

Bei dieser Technik, wie sie in Abbildung 4.5 gezeigt wird, ist eine Seite des Kristalls mit einem periodisches Elektrodenmuster, die andere Seite homogen kontaktiert. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes oberhalb der Koerzitivfeldstärke lässt sich so ein strukturiertes elektisches Feld erzeugen, das das Elektrodenmuster in ein Domänenmuster überträgt.

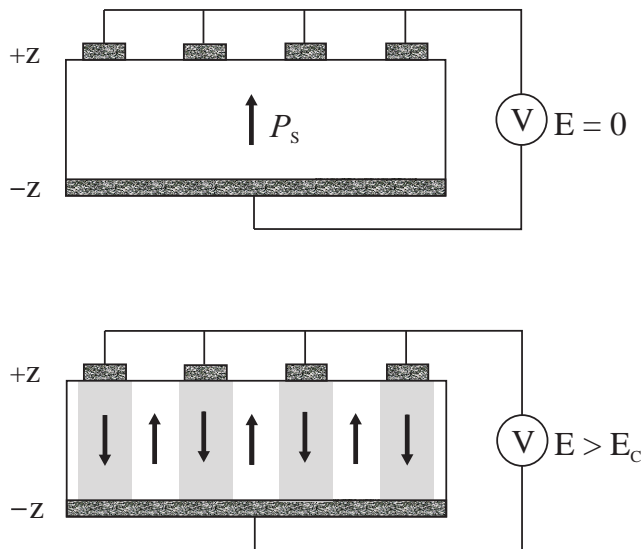


Abbildung 4.5: Zur Herstellung von PPLN wird heute meist das „electrical field poling“ benutzt. Dabei wird eine Seite des Kristalls mit einem periodisches Elektrodenmuster, die andere Seite homogen kontaktiert. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes oberhalb der Koerzitivfeldstärke lässt sich so ein strukturiertes elektrisches Feld erzeugen, das das Elektrodenmuster in ein Domänenmuster überträgt.

Die größte Herausforderung bei diesem Verfahren ist es ein unkontrolliertes, seitliches Wachstum der Domänen in Bereiche ohne Elektroden zu verhindern und gleichzeitig ein möglichst großes Tiefenwachstum zu erzeugen. Ein ideales PPLN-Ergebnis besteht im Normalfall aus gleich breiten invertierten und nicht invertierten Bereichen, so dass ein Tastverhältnis von 1:1 bzw. $\Gamma=0,5$ in der gewünschten Periodenlänge vorliegt. Des Weiteren ist es natürlich erstrebenswert, dass die Domänenstruktur die komplette Kristalltiefe durchwächst und sogenannte Volumendomänen ausbildet.

Um diesen hohen Anforderungen zu genügen müssen viele Parameter, wie beispielsweise das Tastverhältnis der Elektrodenmaske und der Verlauf der elektrischen Feldstärke, optimiert werden. In dieser Arbeit wird ein strukturierter Photolack (AZ 1512) von etwa $1,5 \mu\text{m}$ Dicke nach der Bestrahlung auf die +z-Seite der Kristalle aufgetragen. Die verwendeten Periodenlängen und Tastverhältnisse sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Maskenbezeichnung	Periodenlänge [μm]	Tastverhältnis Γ
Maske 1	18	1:1,5 bzw. 0,67
Maske 2	10	1:1,5 bzw. 0,67
Maske 3	5,3	1:4,3 bzw. 0,23

Tabelle 4.1: Die Tabelle gibt einen Überblick über die Periodenlängen und Tastverhältnisse der verwendeten Masken.

Das elektrische Feld wird bei diesem Verfahren üblicherweise nicht linear erhöht, da sich die Domänenwände in LiNbO_3 zu schnell und sprunghaft bewegen um ein kontrolliertes Polen zu ermöglichen (vgl. Kapitel 2.4.3). Die gängigste Methode ist ein gepulstes Anlegen des elektrischen Feldes, wobei die Zeit- und Feldkonstanten stark variieren [129, 132]. Diese Methode wird auch im Rahmen dieser Arbeit benutzt. Die Gesamtlänge eines Pulses beträgt typischerweise 500 bis 700 ms, die Amplitude ist frei skalierbar. Die ideale

Pulsform wird durch ein iteratives Verfahren angenähert und unterscheidet sich für verschiedene Kristallzusammensetzungen und Elektrodenmasken [133, 134]. Ein typischer Spannungspuls ist in Abbildung 4.6 gezeigt: Die Spannung wird erst langsam erhöht und dann bei etwa 40% der Maximalamplitude für einige ms konstant gehalten. Es folgt ein sehr schneller Anstieg bis zum Erreichen der Maximalamplitude, die nur für sehr kurze Zeit gehalten wird. Damit diese kurze Zeit ausreicht um die Spontanpolarisierung zu invertieren, wird die Koerzitivfeldstärke im Maximalwert deutlich überschritten. Um ein Zurückklappen („backswitching“) der Domänen zu verhindern wird die Spannung zunächst auf einem Plateau unterhalb der Maximalamplitude (und unterhalb von E_C) konstant gehalten und dann linear vermindert.

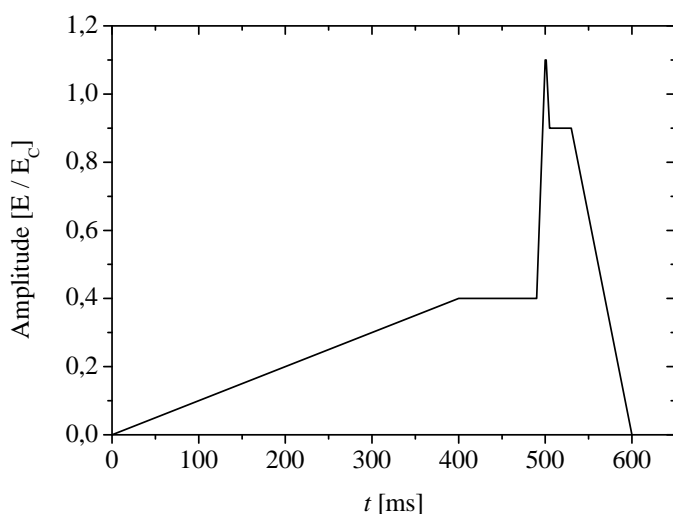


Abbildung 4.6: Pulspolen: Aufgetragen ist die auf die Koerzitivfeldstärke normierte Feldstärke als Amplitude gegen die Zeit t . Nach einem langsamen Anstieg der Spannung folgt ein Plateau bei etwa 40% des Maximalwertes. Nach einem sehr schnellen Anstieg überschreitet die Amplitude kurzzeitig die Koerzitivfeldstärke, invertiert die Domänen und wird nach einem schnellen Abfall der Spannung auf einem Plateau dicht unterhalb der Koerzitivfeldstärke gehalten um ein zurückklappen der Domänen zu verhindern.

Bei einer vollständigen Umpolung des gesamten kontaktierten Bereiches beträgt die geflossene Ladung nach Gleichung 2.2 etwa $71 \mu\text{C}$. Soll nur ein Teil der kontaktierten Fläche umgepolt werden, muss die entsprechende Ladungsmenge berechnet werden und der Polungsvorgang nach ihrem Durchfließen abgebrochen werden. Die Ladungsbestimmung erfolgt wie in Kapitel 2.4.1 bereits beschrieben wurde.

4.2.5 Nachweistechniken für Domänenmuster

Die bereits vorgestellte Methode der Spannungsdoppelbrechung (vgl. Kapitel 3.2.4) reicht zur Visualisierung sehr kleiner Strukturen aufgrund des geringen Auflösungsvermögens nicht aus. In diesem Teil der Arbeit werden daher die Rasterkraftmikroskopie und das domänensensitive Ätzen verwendet.

Rasterkraftmikroskopie

Bei diesem Verfahren tastet eine Messspitze, die sich auf einem elastisch biegsamen Hebelarm befindet, die zu untersuchende Oberfläche ab. Die Verbiegung des Hebelarmes wird in ein Messsignal übersetzt, so dass die Topographie der Oberfläche bestimmt werden kann.

Eine Unterart der Rasterkraftmikroskopie ist die Piezokraftmikroskopie, bei der man sich den inversen piezoelektrischen Effekt zunutze macht. An die Probe wird eine Spannung angelegt, die zu einer Deformation der Oberfläche führt, welche dann mit dem Rasterkraftmikroskop detektiert werden kann [135].

In ferroelektrischen Materialien führt eine unterschiedliche Orientierung der polaren z -Achse zu einem Domänenkontrast in den Piezokraftmikroskopie-Messungen. In den aufgenommenen Bildern erscheinen die Domänen je nach Ausrichtung als helle oder dunkle Flächen.

Neben der Nicht-Destruktivität ist eine sehr gute räumliche Auflösung von nur einigen nm der Hauptvorteil dieser Messmethode. Der Nachteil liegt in der recht aufwändigen Messung.

Domänensensitives Ätzen

Das Standardverfahren zur Domänenvisualisierung ist das domänensensitive Ätzen [136]. Die z -Seiten der Lithiumniobat-Proben werden nacheinander mit 48% Fluorwasserstoffsäure (HF) beträufelt. Der chemische Prozess wird durch Protonen an der Oberfläche bestimmt, was zu einer weitaus stärkeren Ätzrate an der $-z$ -Seite führt. Nach 15-20 minütiger Einwirkzeit entsteht ein Topographiemuster mit einem Höhenunterschied von etwa 100 nm zwischen Bereichen mit $+z$ und $-z$ Orientierung.

Eine Möglichkeit dieses Topographiemuster sichtbar zu machen bietet die Dunkelfeldmikroskopie, die auch in dieser Arbeit verwendet wird. Die äußeren Konturen der Domänen erscheinen dabei als helle Strukturen auf dunklem Grund.

Diese Art der Visualisierung bietet eine sehr gute Auflösung, hat aber den Nachteil der Destruktivität.

4.3 Ergebnisse

Es werden zunächst einige allgemeine, bestrahlungsinduzierte Mikrostrukturen vorgestellt, bevor dann auf die Herstellung von Bestrahlungsmustern mit dem Verschiebeschlitz bzw. dem Mikrostrahl eingegangen wird. Zuletzt werden die erzeugten Domänenmuster gezeigt.

4.3.1 Domänenwachstum und Nukleation

Um das Domänenwachstum in bestrahltem und unbestrahltem Material zu vergleichen, werden die lokalen Polungseigenschaften mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht. Das verwendete Rasterkraftmikroskop (Modell SMENA vom Hersteller NT-MDT Co., Russland) verfügt über diamantbezogene Spitzen mit einem nominellen Radius von 60 nm. Da das elektrische Feld empfindlich von der verwendeten Spitze abhängt, werden hier nur die Spannungen angegeben, die für eine Domäneninversion benötigt werden. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen, werden alle Messungen an dem Kristall CLN:Mg-50 vorgenommen, wobei eine Unterteilung in insgesamt vier Bereiche erfolgt, die in Abbildung 4.7 bildlich dargestellt und beschrieben sind.

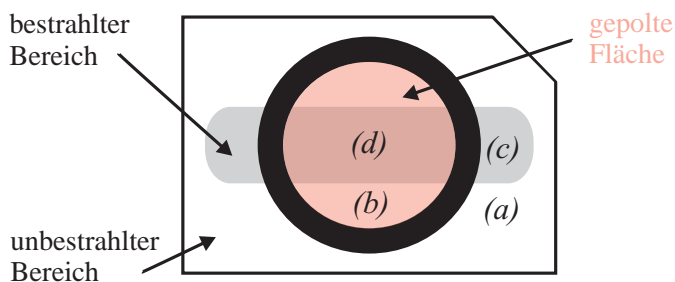


Abbildung 4.7: Unterteilung des Kristalles in vier Bereiche:
 Bereich a: unbestrahlt, ungepolt
 Bereich b: unbestrahlt, gepolt
 Bereich c: bestrahlt, ungepolt
 Bereich d: bestrahlt, gepolt

Zunächst werden die minimalen Spannungen ermittelt, die für das Schreiben stabiler Domänen benötigt werden. Dabei wird eine Domäne als stabil bezeichnet, wenn sie über einen Zeitraum von mindestens 14 Stunden bei Raumtemperatur ihr neue Polarisierung beibehält. Der angegebene Fehler resultiert aus der Standardabweichung, die aus den Messergebnissen mehrerer Messpunkte gewonnen wird. Tabelle 4.2 gibt die ermittelten Spannungswerte für die vier unterschiedlichen Bereiche an.

Kristallbereich	Behandlung	minimale Polungsspannung (5 min. Haltedauer)
Bereich a	unbestrahlt, ungepolt	$-(100 \pm 4)$ V
Bereich b	unbestrahlt, gepolt	$+(55 \pm 2)$ V
Bereich c	bestrahlt, ungepolt	$-(40 \pm 3)$ V
Bereich d	bestrahlt, gepolt	$+(45 \pm 2)$ V

Tabelle 4.2: Übersicht der verschiedenen Bereiche aus Abbildung 4.7 und der zur Domäneninversion minimal notwendigen Spannung.

Man erkennt deutlich, dass für den unbehandelten (virgin) Kristall die größte Spannung benötigt wird um eine stabile Domäne einzuschreiben. Vergleicht man die Bereiche a und c, die beide in ihrer urspünglichen Polarisierung vorliegen, erkennt man, dass der bestrahlten Bereich c eine 60% geringere Spannung benötigt um eine stabile Domäne zu schreiben. Der Vergleich der beiden invertierten Bereiche b und d zeigt immerhin noch eine um 20% verminderte Polungsspannung für den bestrahlten Bereich. Bei einem Vergleich der Bereiche a und b zeigt sich die aus dem elektrischen Feld resultierende Asymmetrie - eine Inversion in Vorwärtsrichtung (ungepolt) erfordert größere Feldstärken als eine Inversion in Rückwärtsrichtung (gepolt). Bei den bestrahlten Bereichen c und d ist ein entgegengesetztes Verhalten zu beobachten, was allerdings deutlich weniger stark ausgeprägt ist und sich innerhalb der Fehlergrenzen sogar überschneidet.

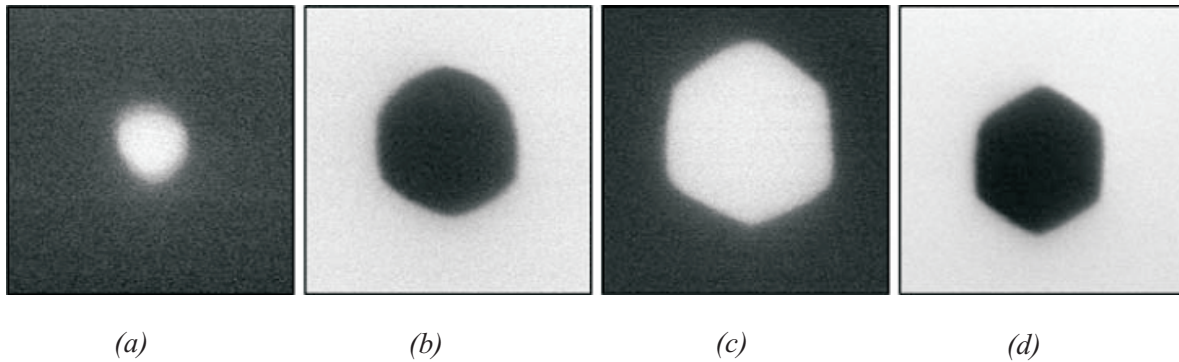


Abbildung 4.8: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) der in Abbildung 4.7 beschriebenen Bereiche in einem $50 \mu\text{m}$ LiNbO₃-Dünnschliff. Es wird eine Spannung von (± 100 V) an die Spitze angelegt und für 10 min. gehalten.

Ein weiteres Experiment untersucht die Domänengröße nach einer Domäneninversion mit einer festen Spannung von ± 100 V bei einer Haltedauer von 10 Minuten. Die aus Abbildung 4.8 gewonnenen Domänengrößen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Bei einem Vergleich der Bereiche a und c zeigt sich durch Form und Größe deutlich, dass ein Domänenwachstum im bestrahltem Bereich deutlich vereinfacht ist. Ein Vergleich der Bereiche b und d zeigt jedoch nahezu keine Veränderung der Domänengröße, lediglich die Domänenform scheint durch die Bestrahlung eine ausgeprägter hexagonale Form anzunehmen.

Kristallbereich	Behandlung	Domänengröße (± 100 V, 10 min. Haltedauer)
Bereich a	unbestrahlt, ungepolt	$0,5 \mu\text{m}^2$
Bereich b	unbestrahlt, gepolt	$1,8 \mu\text{m}^2$
Bereich c	bestrahlt, ungepolt	$2,6 \mu\text{m}^2$
Bereich d	bestrahlt, gepolt	$1,6 \mu\text{m}^2$

Tabelle 4.3: Übersicht der verschiedenen Bereiche aus Abbildung 4.7 und der bei konstanter Spannung entstehenden Domänengröße.

Um den Einfluss der Ionenbestrahlung auf das Nukleationsverhalten zu untersuchen, werden fünf Kristalle nach einer Abklingzeit von einigen Tagen mit Flusssäure geätzt. Unterschiedlich orientierte Spontanpolarisierungen lassen sich auf diese Weise unter dem Lichtmikroskop deutlich erkennen (siehe Abschnitt 4.2.5).

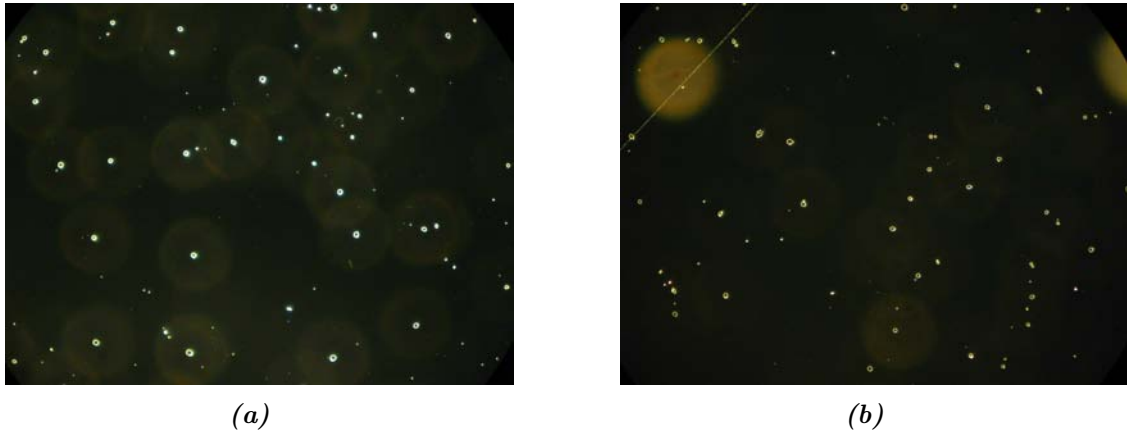


Abbildung 4.9: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe CLN:Mg-71 nach domänensensitivem Ätzen: Abbildung 4.9(a) zeigt einen Ausschnitt aus dem bestrahltem Bereich, Abbildung 4.9(b) zeigt unbestrahltes Material. Anhand der Anzahl und Größe der Nukleationskeime ist kein Unterschied zwischen bestrahltem und unbestrahltem Material zu erkennen.

Abbildung 4.9 zeigt die Mikroskopaufnahme des Kristalls CLN:Mg-71 nach der Bestrahlung einmal innerhalb des bestrahlten Bereiches (Abbildung 4.9(a)) und einmal außerhalb (Abbildung 4.9(b)) des bestrahlten Bereiches. In beiden Bildern erkennt man einige kleine Nukleationskeime, deren Größe und Dichte in beiden Fällen sehr ähnlich sind. Bei einer höheren Vergrößerung lässt sich die sechseckige Form der Domänen erkennen. Eine Fokussierung auf die andere Kristalloberfläche zeigt das gleiche Domänenmuster, so dass es sich um Volumendomänen handelt, die durch den kompletten Kristall wachsen. Ein Unterschied in der Nukleationsdichte für bestrahlte und unbestrahlte Bereiche ist nicht zu erkennen.

4.3.2 Bestrahlungsstrukturen mit dem Verschiebeschlitz

Die Erzeugung von Bestrahlungsgittern und den somit induzierten Brechungsindexgittern wird mit dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Verschiebeschlitz durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden mehrere Tantalschlitze mit verschiedenen Schlitzbreiten hergestellt. Die Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht der hergestellten Brechungsindexgitter und ihren Parametern.

Für den Nachweis und die Untersuchung der hergestellten Gitter stehen die im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden zur Verfügung. Die Ergebnisse der verschiedenen Auswertemethoden sind im Folgenden dargestellt.

Probe	Schlitzbreite [μm]	Periodenlänge λ [μm]
G - 1	80	160
G - 2	6	12
G - 3	20	40

Tabelle 4.4: Übersicht der erzeugten Brechungsindexgitter mit der jeweiligen Schlitzbreite und der daraus resultierenden Periodenlänge.

Lichtmikroskopische Auswertung

Bei Gittern mit einer großen Periodenlänge wie dem Gitter G-1 können lichtmikroskopische Aufnahmen zur Auswertung herangezogen werden. Durch die Verfärbungen, die in den bestrahlten Bereichen entstehen, kann die Gitterstruktur nachgewiesen werden. In Abbildung 4.10 ist ein Ausschnitt der Probe G-1 unter dem Mikroskop zu sehen. Zur besseren Sichtbarkeit wurde das Bild mit einem Grafikfilter bearbeitet, der mit einem Schwellwert arbeitet und die Kontraste verstärkt. Bestrahlte Bereiche erscheinen als dunkle, unbestrahlte Bereiche als helle Streifen. Deutlich ist die verwendete Periodenlänge von $160 \mu\text{m}$ zu erkennen. Die ersten zehn Streifen auf der linken Seite wurden mit identischen Parametern doppelt so lange bestrahlt wie die Streifen auf der rechten Seite, was den höheren Kontrast im linken Bildteil erklärt.

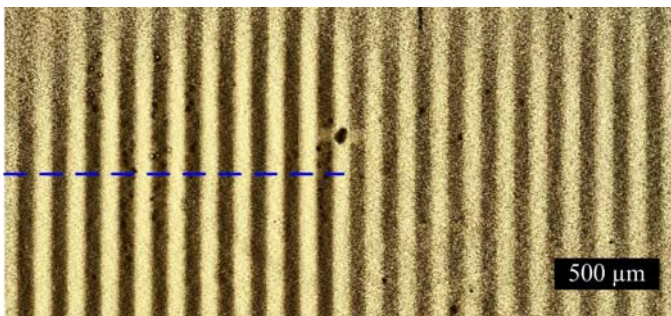


Abbildung 4.10: Mit einem Grafikfilter bearbeitetes Mikroskopbild der Probe G-1. Bestrahlte Bereiche erscheinen als dunkle Streifen, unbestrahlte Bereiche als helle Streifen. Durch eine höhere Ionendosis kann der Effekt, wie im rechten Bildteil, erhöht werden.

Interferometrische Auswertung

Der direkte Nachweis eines Brechungsindexgitters geschieht mit dem Interferometer aus Kapitel 3.2.2. In Abbildung 4.11 ist ein Brechungsindexprofil des Gitters G-1 zu sehen. Der Schnitt liegt dabei entlang der gestrichelten Linie aus Abbildung 4.10 und weist die Periodenlänge von $160 \mu\text{m}$ auf. Die Brechungsindexänderung ist für alle zehn bestrahlten Streifen deutlich zu sehen und beträgt maximal etwa $0,8 \times 10^{-3}$.

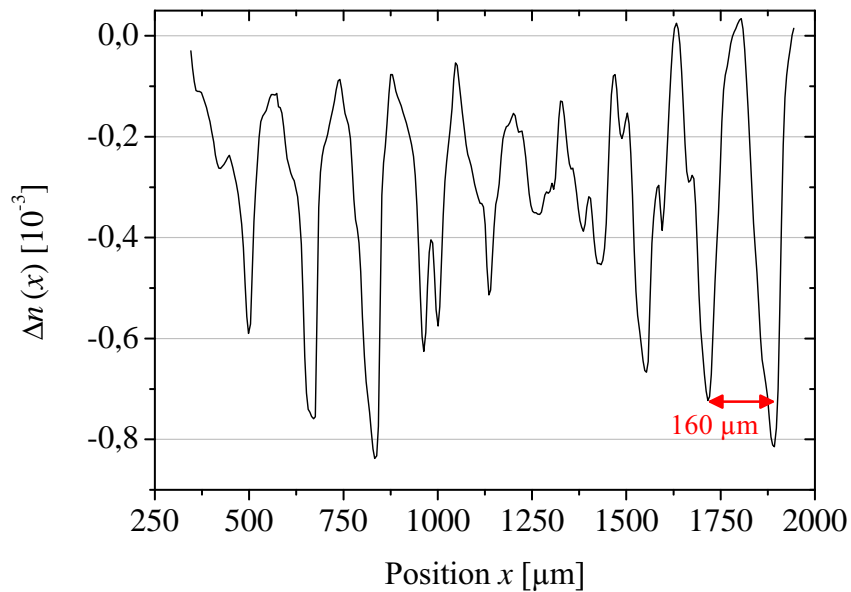


Abbildung 4.11: Brechungsindexprofil der Probe G-1: Man erkennt die verwendete Periodenlänge von $160 \mu\text{m}$ mit den zehn bestrahlten und den zehn unbestrahlten Streifen. Alle zehn bestrahlten Streifen weisen einen verminderten Brechungsindex auf, die maximale Änderung beträgt etwa $0,8 \times 10^{-3}$.

Beugungswirkungsgrad

Als weitere Möglichkeit um die Existenz eines Gitters nachzuweisen, bietet sich die Messung des Beugungswirkungsgrades an. Wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, entsteht hinter dem Kristall ein Beugungsmuster, indem sich Maxima 1. und 2. Ordnung erkennen lassen.

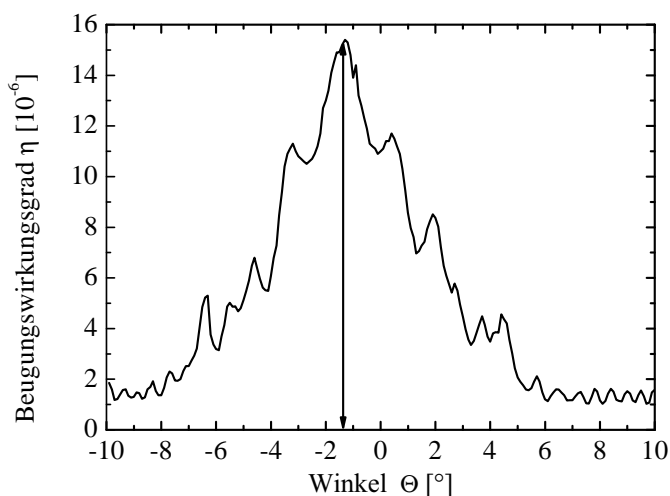


Abbildung 4.12: Beugungswirkungsgrad in Abhängigkeit vom Drehwinkel: Im Braggwinkel bei etwa $1,5^\circ$ ist der Beugungswirkungsgrad maximal. Daraus lässt sich eine Gitterperiode von etwa $12 \mu\text{m}$ berechnen, die der im Experiment benutzten entspricht.

Der Beugungswirkungsgrad wird jeweils für das erste Maximum zu beiden Seiten ermittelt, eine quantitative Auswertung für die zweiten Maxima ist aufgrund der sehr geringen Lichtstärke schwierig. Abbildung 4.12 zeigt den Beugungswirkungsgrad η in Abhängigkeit des Verstellwinkels θ für das Gitter G-3. Mit dem Braggwinkel $\theta_B = 1,5^\circ$ ergibt sich laut Gleichung 4.6 eine Gitterperiode $g = 12 \mu\text{m}$.

4.3.3 Bestrahlungsstrukturen mit dem Mikrostrahl

Die Funktionalität des Mikrostrahl-Aufbaus wird in einigen Bestrahlungen getestet. Dazu wird das Profil des erzeugten Schlitz-Bildes am Probenort vermessen. Abbildung 4.13 zeigt ein solches Strahlprofil, aufgenommen mit einer Fadengeschwindigkeit von 5 mm/s.

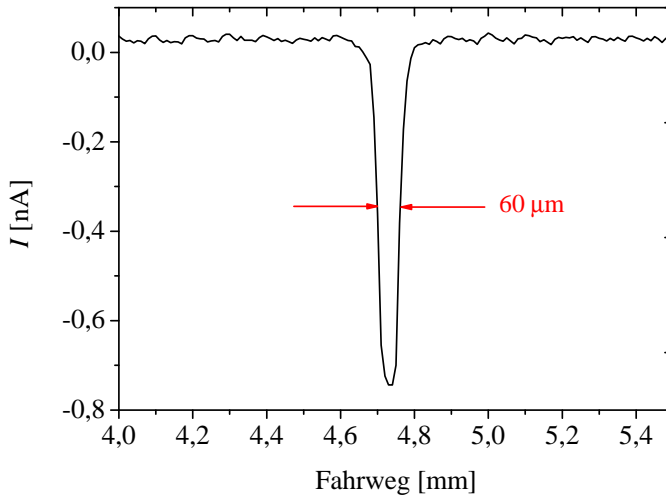


Abbildung 4.13: Typisches Strahlprofil, aufgenommen mit dem Beam Profile Scanner bei einer Fadengeschwindigkeit von 5 mm/s. Die Halbwertsbreite beträgt etwa $60 \mu\text{m}$.

Man erkennt ein sehr klares Signal mit einer Halbwertsbreite von $60 \mu\text{m}$. Optimierungen der strahlformenden Parameter führen zu einer Minimierung des Strahlprofils bis zu einer Breite von $45 \mu\text{m}$ bei einer Gegenstandsweite des Schlitzes von 0,4 mm. Der Einbau eines Kristalls fand bisher nicht statt.

4.3.4 Domänenstrukturen

Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben können periodisch strukturierte Elektrodenmasken zur Erzeugung ferroelektrischer Domänenmuster benutzt werden. Die hier vorgestellten Proben werden mit verschiedenen Masken belackt, deren Bezeichnung und Periodenlänge λ in Tabelle 4.5 angegeben sind. Anschließend werden die Proben, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, mit Spannungspulsen gepolt.

Probe	Maskenbezeichnung	Periodenlänge λ [μm]
CLN:Mg-9	Maske 1	18
CLN:Mg-2	Maske 1	18
CLN:Mg-8	Maske 2	10
CLN:Mg-12	Maske 3	5,3

Tabelle 4.5: Übersicht über die Proben mit den jeweils verwendeten Masken und ihren Periodenlängen.

CLN:Mg-9 und CLN:Mg-2

Die Probe CLN:Mg-9 wird mit Maske 1, also der größten Periodenlänge von $18 \mu\text{m}$ belackt. Es werden insgesamt fünf Spannungspulse mit verschiedenen Amplituden angelegt. Ins-

gesamt fließt dadurch eine Ladung von etwa $20,7 \mu\text{C}$, was einer invertierten Fläche von etwa 30% entspricht.

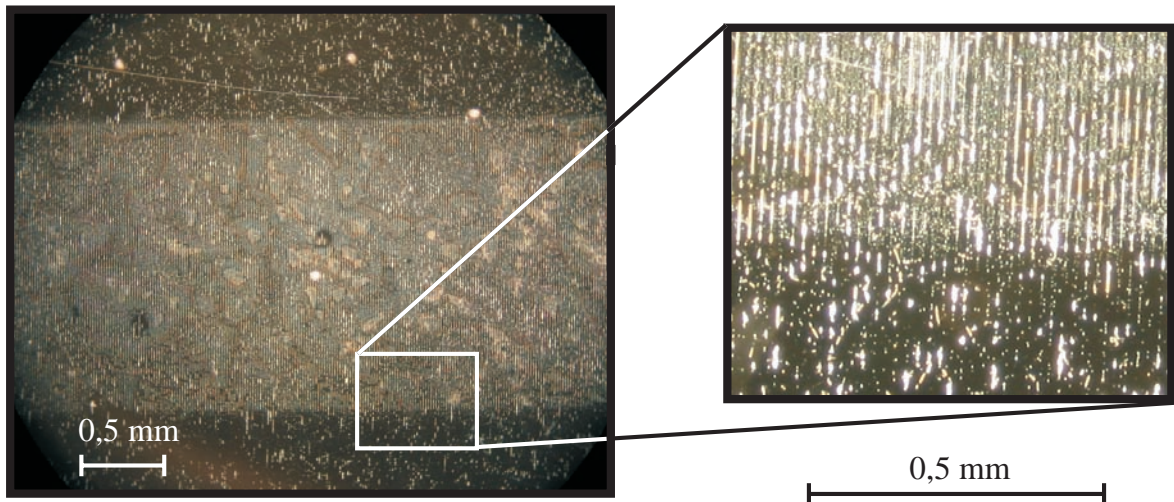


Abbildung 4.14: Mikroskopaufnahme der Probe CLN:Mg-9: Im Dunkelfeld lässt sich im rechten Bild der bestrahlte Streifen klar von den unbestrahlten Randbereichen trennen. Der Grund wird im vergrößerten Bildausschnitt rechts deutlich: Im bestrahlten Bereich ist die periodische Struktur weit stärker ausgeprägt, die Streifen sind über weite Teile durchgängig und werden relativ selten unterbrochen. Im unbestrahlten Bereich hingegen treten nur stellenweise periodische Strukturen auf.

Die Probe wird in Flusssäure geätzt und im Dunkelfeld des Mikroskops untersucht. In Abbildung 4.14 lässt sich der bestrahlte Streifen in der Mitte sehr schön von den unbestrahlten Randbereichen differenzieren. Man erkennt in der gesamten kontaktierten Fläche das periodische Elektrodenmuster, im bestrahlten Bereich ist es allerdings viel ausgeprägter zu erkennen. Hier sind die hellen Streifen fast immer durchgängig, während im unbestrahlten Bereich die hellen Streifen nur bruchstückhaft vorhanden sind und sich bei weitem kein so ausgeprägtes periodisches Muster ergibt.

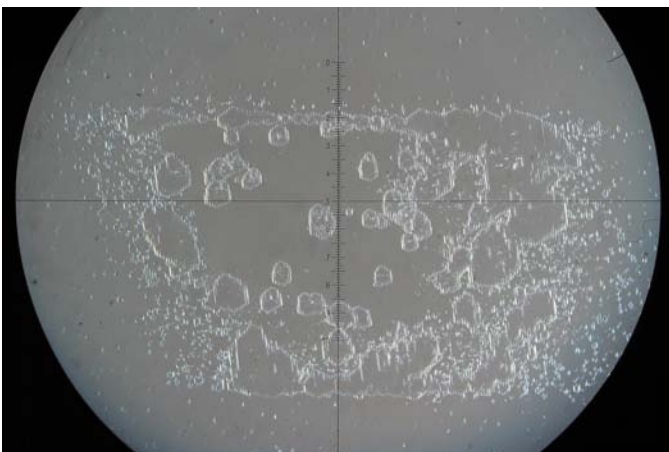


Abbildung 4.15: Mikroskopaufnahme der Probe CLN-2: Während sich im bestrahlten Bereich bereits einige Domänen, die die Periodizität der Maske aufweisen, gebildet haben, liegt der unbestrahlte Bereich noch in seiner ursprünglichen Polarisation vor.

Fließt bei den angelegten Feldstärkepulsen eine geringere Ladungsmenge, wie beispielsweise bei der Probe CLN:Mg-2, wird nur eine kleinere Fläche invertiert. In Abbildung 4.15

lässt sich deutlich der bestrahlte Bereich erkennen, der aufgrund der geringeren Koerzitivfeldstärke bereits stellenweise die Strukturen der Maske 1 aufweist. Der unbestrahlte Bereich ober- und unterhalb zeigt keinerlei Spuren von periodischen Domänenmustern.

CLN:Mg-8

Die Probe CLN:Mg-8 wird mit Maske 2, also der mittleren Periodenlänge von $10\ \mu\text{m}$, belastet. Analog zu der Probe CLN:Mg-9 fließt nach mehreren Spannungspulsen eine Ladung von insgesamt $19\ \mu\text{C}$, was einer invertierten Fläche von etwa 30% entspricht.

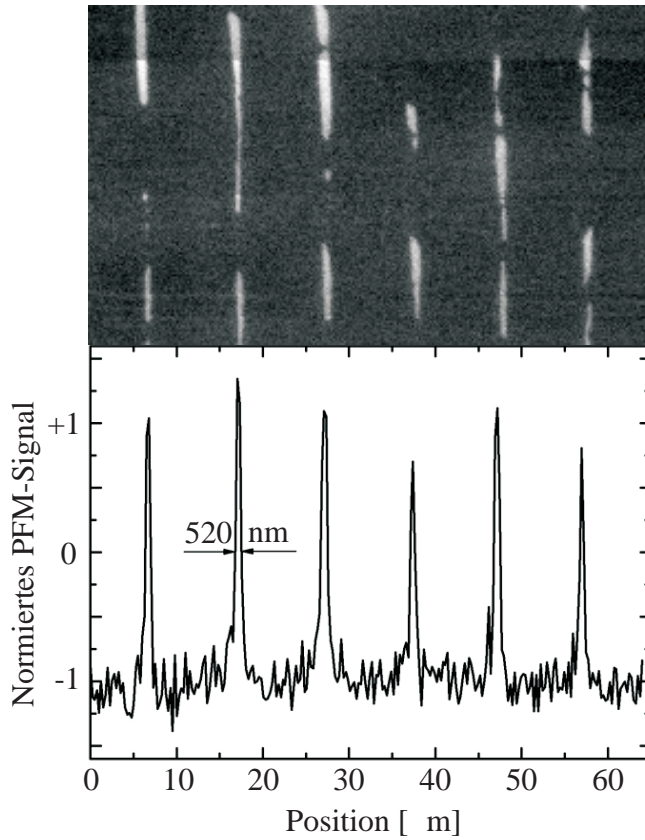


Abbildung 4.16: PFM Aufnahme der Probe CLN:Mg-8:

Oberer Teil: Typisches PFM Bild der $+z$ -Oberfläche der Probe. Dunkle Bereiche können als invertierte Domänen identifiziert werden, helle Bereiche dementsprechend als nicht-invertierte Domänen.

Unterer Teil: Über den Bildausschnitt wird eine Linie gelegt, die die Position und Breite der Domänen angibt. Es werden Halbwertsbreiten der Domänen von $520\ \text{nm}$ gemessen.

Um eine noch genauere Aussage über Periode und Tastverhältnis machen zu können, werden die Proben mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Abbildung 4.16 zeigt beispielhaft das PFM Bild der $+z$ -Seite von Probe CLN:Mg-8 (oben) und eine waagrecht über das Bild gelegte Kontrastlinie (unten). Die Periodenlänge der Maske von $10\ \mu\text{m}$ ist deutlich zu erkennen. Das Tastverhältnis weicht jedoch deutlich von dem erstrebten Wert $\Gamma = 0,5$ ab. Mit Hilfe des PFM können die dunklen Bereiche in Abbildung 4.16 als invertierte Domänen und die hellen Bereiche als nicht-invertierte Domänen identifiziert werden. Je nach Messpunkt ändert sich das Tastverhältnis leicht, an vielen Stellen lässt sich jedoch eine Domänenbreite von nur $520\ \text{nm}$ für die nicht-invertierten Bereiche ermitteln. Auf diese Weise ergibt sich ein Tastverhältnis von 1:19, verglichen mit dem Tastverhältnis der Maske von 1:1,5.

Da die Domänen nicht den gesamten Kristall durchwachsen, kann nicht genau bestimmt werden, wie tief sie in den Kristall hineinwachsen. Aufgrund des Kontrastes der Aufnahmen muss jedoch eine Mindesttiefe von einigen μm vorliegen.

CLN:Mg-12

Die Probe CLN:Mg-12 wird mit der Maske 3 und somit mit der kleinsten Periodenlänge von $5,3 \mu\text{m}$ belichtet und mit mehreren Feldstärkepulsen gepolt. Es fließt eine Ladung von insgesamt $19 \mu\text{C}$, was einer invertierten Fläche von etwa 30% entspricht.

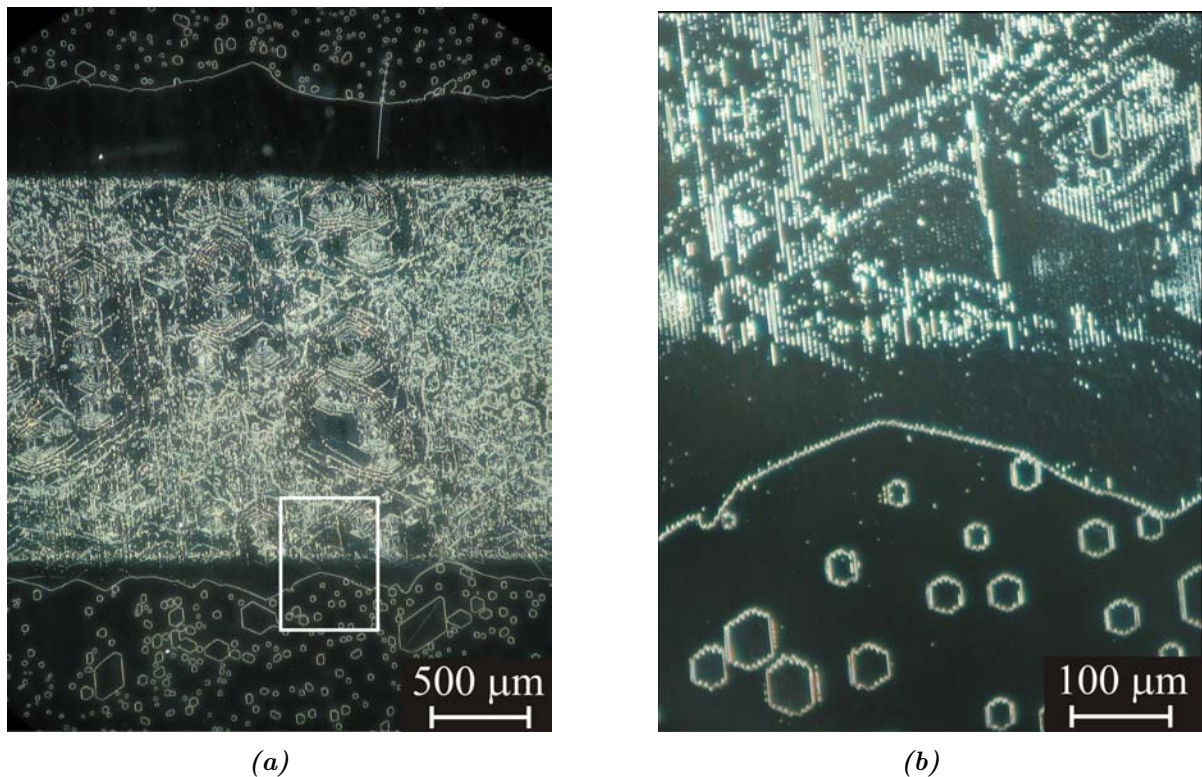


Abbildung 4.17: Mikroskopaufnahme der geätzten Probe CLN:Mg-12: In Abbildung 4.17(a) lässt sich der bestrahlte Bereich in der Bildmitte deutlich von den unbestrahlten Randbereichen abgrenzen. Der vergrößerte Maßstab in Abbildung 4.17(b) macht deutlich, dass die Domänenstrukturen im bestrahlten Bereich wesentlich feiner sind, während in unbestrahlten Bereichen nur relativ große Domänen zu finden sind, die lediglich an den Rändern die Periodizität der Maske aufweisen.

In der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.17(a) erkennt man deutlich den Unterschied zwischen dem bestrahlten Bereich in der Mitte und den unbestrahlten Bereichen oben und unten. Besonders in der Vergrößerung in Abbildung 4.17(b) ist zu erkennen, dass die Domänenstrukturen im bestrahlten Bereich deutlich feiner sind, während im unbestrahlten Bereich nur einige relativ große Domänen zu erkennen sind, die nur an den Randbereichen die Periodizität der Maske erahnen lassen.

4.4 Diskussion

4.4.1 Domänenwachstum und Nukleation

Durch lokal angelegte Felder lässt sich das Domänenwachstum mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersuchen. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.1 sind in der folgenden Tabelle 4.6 zur Übersicht kurz zusammengefasst.

Bereich	Behandlung	min. Polungsspannung (5 min. Haltedauer)	Domänengröße (± 100 V, 10 min. Haltedauer)
a	unbestrahlt, ungepolt	$-(100 \pm 4)$ V	$0,5 \mu\text{m}^2$
b	unbestrahlt, gepolt	$+(55 \pm 2)$ V	$1,8 \mu\text{m}^2$
c	bestrahlt, ungepolt	$-(40 \pm 3)$ V	$2,6 \mu\text{m}^2$
d	bestrahlt, gepolt	$+(45 \pm 2)$ V	$1,6 \mu\text{m}^2$

Tabelle 4.6: Übersicht der verschiedenen Bereiche, der minimal notwendigen Spannung zur Erzeugung von Domänen und der Domänengröße bei konstanter Spannung und Haltedauer.

Bei einem Vergleich der Bereiche (a) und (b) ist die Spannung zum Schreiben stabiler Domänen in *Vorwärtsrichtung* aufgrund des internen Feldes erwartungsgemäß höher. Eine Verminderung der Spannung um 60% ist allerdings nicht alleine durch eine veränderte Koerzitivfeldstärke zu erwarten. Auch für die Domänengröße, die sich um mehr als den Faktor drei unterscheidet, kommt das interne Feld nicht als alleinige Ursache in Frage. Hier spielt vermutlich das absonderliche Polungsverhalten von LiNbO_3 während der ersten Polungszyklen eine Rolle, welches bislang nicht erklärt werden kann. Auffällig ist besonders die Domänenform, die untypischerweise extrem rund erscheint und im Wesentlichen die Form der RKM-Spitze wiedergibt. Das Domänenwachstum scheint extrem gehemmt zu sein.

Bei einem Vergleich der beiden bestrahlten Bereiche (c) und (d) kann ein Effekt des internen Feldes nicht beobachtet werden. Im Gegenteil, die Spannung zum Schreiben stabiler Domänen ist in *Vorwärtsrichtung* sogar geringfügig kleiner und die Domäne größer. Da die Messungen alle an einem einzigen Kristall gemacht werden und nur über jeweils 3-5 Messpunkte gemittelt wird, sind die Werte allerdings recht fehlerbehaftet. Um eine eindeutigere Aussage machen zu können, sollte die Statistik dieser Messreihe deutlich erhöht werden. Ein Vergleich mit den Koerzitivfeldstärken aus Tabelle 2.1 zeigt, dass ein internes Feld auch für bestrahltes Material vorhanden ist, auch wenn dieses vom Wert her etwas geringer ausfällt als in unbestrahltem Material.

Bei einem Vergleich des bestrahlten Materials (c), (d) mit dem unbestrahltem Material (a), (b) ist sowohl für die ungepoltten als auch für die gepoltten Bereiche zu erkennen, dass die Domänenform durch die Bestrahlung eine ausgeprägter hexagonale Form aufweist. Betrachtet man die Domänengröße fällt vor allem der deutliche Unterschied zwischen den beiden ungepoltten Bereichen (a) und (c) auf. Während der unbestrahlte, ungepoltte Bereich (a) sowohl in Größe und Form der Domäne aufweist nicht das bekannte Verhalten aufweist, ist dies in dem bestrahlten, ungepoltten Bereich (c) nicht zu beobachten. Es deutet also alles darauf hin, dass die Bestrahlung die „Blockaden“ des ersten Polungszyklus löst und somit eine Domäneninversion erleichtert. Interessant wäre in diesem Zusammen-

hang die Untersuchung von mehrmals gepoltem Material. Auf diese Weise könnte man sich Klarheit darüber verschaffen, ob das absonderliche Verhalten der Domänen aus Bereich (a) wirklich auf den ersten Polungsvorgang zurückgeführt werden kann.

Vergleicht man die invertierten Bereiche (b) und (d), fällt auf, dass die Domänengrößen vergleichbar sind, die Spannungen zum Schreiben stabiler Domänen aber auch hier geringer ausfallen. Die hexagonale Domänenform ist ebenfalls im bestrahlten Bereich ausgeprägter als in dem unbestrahlten Material. Die „Blockaden“ des jungfräulichen Kristalls (a) fallen also bereits nach einmaligem Invertieren der Domänen deutlich geringer aus.

Eine Erzeugung von Nukleationskeimen in Form von winzigen Domänen ist durch eine Bestrahlung von LiNbO_3 mit ^3He nicht gegeben. Anhand der Aufnahmen aus Kapitel 4.3.1 ist kein Unterschied zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Bereichen der Probe zu erkennen.

Dennoch sind einige winzige Domänen im Kristall vorhanden, ob diese Domänen bereits in dem unbehandelten Kristall (virgin crystal) vorhanden waren, oder durch die spätere Behandlung erzeugt wurden, lässt sich nicht eindeutig klären. Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop zeigen allerdings, dass auch in unbehandelten Kristallen eine gewisse Anzahl an Kleinstdomänen zu finden ist.

4.4.2 Brechungsindexstrukturen mit dem Verschiebeschlitz

Die Herstellung größerer Gitterstrukturen mit einer Periodenlänge von einigen $10 \mu\text{m}$ ist mit dem Verschiebe-Aufbau aus Kapitel 4.2.1 gut zu realisieren. Im Rahmen dieser Arbeit werden beispielsweise gitterförmig bestrahlte Proben mit einer Periodenlänge von $160 \mu\text{m}$ hergestellt, deren periodische Bestrahlung einfach durch eine lichtmikroskopische Betrachtung möglich ist. Das Brechungsindexgitter lässt sich aber auch direkt durch interferometrische Messungen oder den Beugungswirkungsgrad bestimmen.

Die Betrachtung unter dem Mikroskop zeigt deutlich die bestrahlungsinduzierte Verfärbung, die je nach Dosis unterschiedlich stark ausgeprägt ist (vgl. Abbildung 3.15). Die Grenzen zwischen unbestrahlten und bestrahlten Bereichen sind sehr scharf, wie man anhand der Aufnahme in Abbildung 4.10 sehen kann. Die hellen und dunklen Streifen haben jeweils eine Breite von $80 \mu\text{m}$, wobei der Ablesefehler etwa bei $\pm 2 \mu\text{m}$ liegt. Prozentual gesehen erhält man so eine Abweichung von weniger als 3% von der vorgegebenen Struktur.

Die interferometrischen Ergebnisse zeigen deutlich eine vorhandene Periodenlänge von $160 \mu\text{m}$ mit einer maximalen Brechungsindexänderung von etwa $0,8 \times 10^{-3}$. Die relativ starken Schwankungen in der Brechungsindexänderung sind durch Intensitätsschwankungen des Ionenstroms zu erklären. Bei diesem Aufbau wird eine Verstellung des Verschiebeschlitzes nach einer bestimmten Zeit (z.B. 10 min) durchgeführt und nicht wie bei dem automatischen Probenwechsler aus Kapitel 3.2.1 nach einer bestimmten Ionendosis. Auf diese Weise unterliegt die Bestrahlung gewissen Schwankungen der Strahlform und Intensität. Ideal wäre auch hier eine direkte Dosismessung an einem isoliert angebrachten Probenhalter. Durch die geringe Ausdehnung des Schlitzes wäre der Ionenstrom am Probenhalter allerdings so gering, dass eine solche Messung nicht sinnvoll ist. Alternativ könnte hier eine Stommessung an der Schlitzblende vorgenommen werden, die sich unmittelbar vor der Probe befindet. Es wäre zwar weiterhin keine direkte Dosismessung am Probenort möglich, die Genauigkeit der Abschätzung jedoch sollte dadurch verbessert

werden können und eine homogenere Bestrahlung ermöglichen.

Auch bei der Bestimmung des Beugungswirkungsgrades (vgl. Abbildung 4.12) lassen sich die vorgegebenen Periodenlängen wiederfinden.

Der Herstellung kleiner Gitterstrukturen mit diesem Verfahren ist leider aufwändig, da allein die Herstellung kleiner Verschiebeschlitz eine große Herausforderung darstellt. Auch die Durchstrahlung eines so kleinen Schlitzes ist aufgrund des hohen Aspektverhältnisses eine große Hürde und erfordert eine exakte Winkeljustage. Die kleinsten gitterförmigen Strukturen, die im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden können, haben eine Periodenlänge von $12\ \mu\text{m}$. Strukturen mit einem $3\ \mu\text{m}$ breiten Schlitz wurden ebenfalls bestrahlt, können allerdings nicht eindeutig identifiziert werden. Die Ursache ist vermutlich eine fehlgeschlagene Bestrahlung aufgrund einer ungenügenden Winkeljustage da die Proben nach der Bestrahlung fast keine Aktivierung aufweisen.

Aber auch die Nachweistechnik ist für kleine Strukturen deutlich erschwert. Bei den Proben mit Periodenlängen von $12\ \mu\text{m}$ liefern sowohl mikroskopische als auch interferometrische Auswertungen keine deutlichen Ergebnisse. Die Auflösungsvermögen der jeweiligen Methode sollten Strukturen im Bereich einiger μm auflösen können, daher ist es wahrscheinlicher, dass die Ionendosis dieser Proben zu gering war und somit die Kontraste nicht groß genug. Die Messung des Beugungswirkungsgrades scheint eine etwas geringere Ansprechwahrscheinlichkeit zu besitzen und kann auch die Periodizität dieser Proben identifizieren.

Insgesamt eignet sich die vorgestellte Verschiebe-Methode zur Herstellung von periodisch modulierten Brechungsindexstrukturen mit Periodenlängen ab etwa $20\ \mu\text{m}$ aufwärts. Für die Realisierung kleinerer Strukturen müsste die Einstellung des Verschiebeschlitzes auf den Strahlengang verbessert werden. Eine Strommessung auf einem isoliert angebrachten Probenhalter würde diese verbesserte Justage von Verschiebeschlitz und Ionenstrahl ermöglichen und außerdem eine erhöhte Homogenität der induzierten Brechungsindexänderungen bewirken.

Ein weiteres Manko könnte bei sehr kleinen Strukturen die Aufstreuung der Ionen sein. Zwar wird der Tantalschlitz so nah wie möglich an die Probe gebracht, ein gewisser Spielraum besteht allerdings immer, so dass die Ionen in diesem Bereich aufstreuen können. Wie die bisherigen Messungen zeigen, können diese Aufstreuungen maximal im Bereich einiger μm liegen, was für die kleinen Strukturen aber bereits vernichtend wäre. Auch eine Aufstreuung entlang der Kristalltiefe ist möglich.

4.4.3 Bestrahlungsstrukturen mit dem Mikrostrahl

Mit dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Aufbau kann mit ionenoptischen Mitteln ein fokussierter ^3He -Mikrostrahl realisiert werden. Mithilfe der verwendeten Nachweistechnik können Strahlbreiten von weniger als $45\ \mu\text{m}$ bestimmt werden.

Die Position der Schlitzabbildung war während der Strahlzeit stabil, so dass diese Methode zur Herstellung sehr kleiner Strukturen vielversprechend ist. Um ein periodisch moduliertes Bestrahlungsmuster zu erhalten besteht die Möglichkeit den Probenhalter mit dem Kristall zu verschieben (vgl. Kapitel 4.2.2). Bei diesem Aufbau könnte eine gitterförmige Struktur aber auch durch ein Verschieben des abgebildeten Schlitzes SX1D oder durch den Einsatz eines kompletten Gitters an dessen Stelle erzielt werden. Auch die Nutzung von strahlführenden Elementen, die den Strahlfleck über den Kristall bewegen wäre eine

Option mit viel Bewegungsfreiheit.

Da sich die Probe bei diesem Aufbau genau im Fokuspunkt der Abbildung befindet sollte es zumindest an der Kristalloberfläche keine Aufstreuung der Ionen geben. In welchem Maße die Ionen entlang der Kristalltiefe aufstreuen, lässt sich nicht eindeutig klären.

Die Erzeugung kleinerer Strukturen sollte prinzipiell mit diesem Aufbau möglich sein, allerdings müsste die Nachweisttechnik verändert werden. Momentan verfügt das BPS über einen eingebauten Graphitfaden mit einer Breite von etwa $50 \mu\text{m}$. Da das Strahlprofil mithilfe von Sekundärelektronen, die in dem Graphitfaden entstehen, ausgemessen wird, hat man keine Möglichkeit Strukturen zu vermessen die deutlich kleiner sind. Ein Graphitfaden mit einem geringeren Durchmesser würde die Vermessung kleinerer Strukturen ermöglichen.

4.4.4 Alternative Methoden zur Erzeugung von Brechungsindexgittern

Beugungsgitter können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. Eine weit verbreitete Methode sind holographische Gitter bei denen das Interferenzmuster von Laserlicht ein Brechungsindexgitter im Kristall induziert. Durch die extrem hohe Kohärenz des Laserlichtes sind sehr kleine Strukturen im Bereich von weniger als 100 nm möglich. Die induzierten Brechungsindexänderungen liegen dabei im Bereich einiger 10^{-4} und sind über einen Zeitraum von vielen Jahren stabil [137]. Aufgrund der guten Qualität und der kostengünstigen Realisierung der holographischen Gitter sind die ioneninduzierten Brechungsindexgitter in weiten Bereichen keine echte Konkurrenz. Allerdings bieten die ioneninduzierten Brechungsindexgitter auch Vorteile: Es werden Brechungsindexänderungen von mehreren 10^{-4} erreicht, was die holographisch induzierten Änderungen um eine ganze Größenordnung übersteigt. Die Form der induzierten Struktur kann einfach durch die Bewegung des Mikrostrahls bzw. durch geeignete Schlitzblenden vorgegeben werden. Ferner dürfte die Lebensdauer der Gitter größer sein; photorefraktiv geschriebene Gitter erfordern die stetige Aufrechterhaltung des zu Grunde liegenden elektrischen Raumladungsfeldes, welches zum Abbau der Brechungsindexänderungen führt. Die ioneninduzierten Änderungen erzeugen kein Feld und damit keine Drift von Ionen, die das Gitter auswaschen. Es ist zu erwarten, dass Gitter ähnlich stabil sind wie makroskopische Änderungen (vgl. Kapitel 3.3.3). Eine direkte Vergleichsmessung eines ioneninduzierten Gitters mit einem thermisch fixierten photorefraktiven Gitters wäre hier aufschlussreich.

Ein Nachteil der ionischen Gitter sind jedoch die aufwändige und kostspielige Produktion, besonders im Bereich kleiner Strukturen. Bisher können maximal Strukturen im Bereich einiger μm realisiert werden, eine Erzeugung von nm-Strukturen scheint zumindest zum jetzigen Zeitpunkt und in dieser Form nicht möglich zu sein.

4.4.5 Domänenstrukturen

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.4 zeigen deutlich, dass nicht nur die Domäneninversion durch eine Bestrahlung mit hochenergetischen ^3He -Ionen vereinfacht wird, sondern auch die Herstellung von PPLN.

Dass bestrahlte Bereiche bereits bei geringeren Feldstärken invertiert werden können, ist bereits aus den makroskopischen Untersuchungen aus Kapitel 3.3.5 bekannt. Die Abbil-

dung 4.15 auf der die geätzte Probe CLN:Mg-2 unter dem lichtmikroskopischen Dunkelfeld zu sehen ist zeigt ebenfalls deutlich, dass Domänenstrukturen zuerst in bestrahlten Bereichen entstehen.

Dass die Qualität des durch Masken erzeugten PPLN in bestrahlten Bereichen deutlich besser ist als in unbestrahlten Bereichen, machen die Abbildungen 4.14 und 4.17 eindrucksvoll klar. Die Aufnahmen der Probe CLN:Mg-9 in Abbildung 4.14 zeigen im bestrahlten Bereich ein regelmäßiges Muster aus invertierten und nicht invertierten Streifen, während im unbestrahlten Bereich nur stellenweise periodische Strukturen erkennbar sind. Bei kleineren Strukturen wie bei der Probe CLN:Mg-12 (vgl. Abbildung 4.17) werden die Vorteile der Bestrahlung sogar noch deutlicher. Innerhalb des bestrahlten Bereiches lassen sich feine Domänenstrukturen mit der vorgegebenen Periodenlänge von $5,3 \mu\text{m}$ erkennen. Die unbestrahlten Bereiche weisen nur einige relativ große Domänen im Bereich einiger $10 \mu\text{m}$ auf, die lediglich an den Randbereichen die Periodizität der verwendeten Maske aufweisen.

Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen ermöglichen eine sehr genaue Angabe der Breiten von invertierten und nicht invertierten Bereichen und lassen so auch Rückschlüsse auf das Tastverhältnis zu. In Abbildung 4.16 erkennt man deutlich, dass die dunklen Bereiche der invertierten Spontanpolarisierung deutlich breiter sind als die hellen Bereiche der nicht invertierten Polarisierung. Das Tastverhältnis weicht also von dem Idealwert 1:1 deutlich ab. Ursache hierfür könnte zum einen eine Überpolung des Kristalles sein. Bedenkt man, dass der bestrahlte Bereich nur einen Flächenanteil von etwa 40% der Gesamtfläche einnimmt, sollte es ausreichen durch die Spannungspulse etwa 20 % der Gesamtfläche zu invertieren um ein ideales Tastverhältnis im bestrahlten Bereich zu erzielen. Leider ist die Umsetzung in der Praxis nicht ganz so simpel, da sich die Ladungsmengen für die einzelnen Spannungspulse nicht vorhersehen lassen und zudem auch die unbestrahlte Fläche stellenweise invertieren kann.

Eine andere mögliche Ursache sind die verwendeten Masken. Die verwendeten Tastverhältnisse der Masken wurden für nichtbestrahltes CLN:Mg optimiert, dessen Domänenwachstumsgeschwindigkeit sich, wie die Ergebnisse zeigen, doch deutlich von bestrahltem CLN:Mg unterscheidet. Somit sind die Parameter der verwendeten Masken vermutlich nicht optimal für bestrahltes CLN:Mg.

Ein weiteres eindrucksvolles Ergebnis der rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen sind die geringen Domänenbreiten der nicht invertierten Bereiche (vgl. Abbildung 4.16). Eine Erzeugung von stabilen Strukturen im Bereich von 500 nm scheint in bestrahlten Bereichen gut realisierbar zu sein.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit erzeugten periodischen Strukturen handelt es sich nicht um Domänen, die durch die komplette Kristalltiefe von $500 \mu\text{m}$ durchwachsen. Eine Mindesttiefe von einigen μm kann aufgrund der Kontrastschärfe der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen allerdings angenommen werden.

4.4.6 Alternative Techniken zur Domänenstrukturierung

Die große Herausforderung bei der Herstellung von PPLN sind kleine Periodenlängen von wenigen μm , die jedoch durch die gesamte Kristalltiefe wachsen. Durch strukturierte Elektrodenmasken werden in NSLN- und CLN-Kristallen bereits recht gute Ergebnisse erzielt [12]. Die Erzeugung von hochwertigem PPLN in CLN:Mg gestaltet sich hingegen

deutlich schwieriger. Mittlerweile werden Domänenmuster ebenfalls direkt durch fokussiertes Laserlicht geschrieben [13, 14] oder durch eine periodische Beleuchtung während des Polungsprozesses erzeugt [15, 16]. Die derzeit kleinsten Strukturen weisen Größen von etwa 1-2 μm auf [110].

Die Ionenbestrahlung bietet den großen Vorteil eine relativ stabile Änderung im Material hervorzurufen und ist somit von den anderen Vorgängen entkoppelt. Es wäre also durchaus denkbar die verschiedenen Methoden zu kombinieren und auf diese Weise vielleicht noch bessere Ergebnisse zu erzielen.

4.4.7 Ausblick

Die Herstellung kleinster Strukturen spielt in der heutigen Forschung eine enorme Rolle. Auch im Bereich der Optik verlangt es nach immer kleineren Bauteilen. Die Erzeugung von Brechungsindexgittern und PPLN Strukturen im μm - und nm-Bereich ist daher auch in Lithiumniobat Gegenstand der aktuellen und künftigen Forschung. Die Untersuchungen dieser Arbeit eröffnen daher alternative bzw. erweiterte Methoden um diese Strukturen in LiNbO_3 herzustellen.

Die Realisierung gitterförmiger Brechungsindexstrukturen mit Hilfe eines Verschiebeschlitzes erlaubt bislang Periodenlängen bis zu 12 μm . Die Erzeugung kleinerer Strukturen wird bislang durch eine unzureichende Justage verhindert. Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses des Tantalschlitzes wäre eine Justage des Aufbaus beispielsweise mit Röntgenlicht denkbar.

Ein direkter Vergleich der ioneninduzierten Brechungsindexgitter mit holographischen Gittern wäre sehr interessant und würde beispielsweise in Experimenten zur thermischen Erholung eventuelle Unterschiede bzw. Ähnlichkeiten der Lebensdauer offenbaren.

Der zweite Ansatz, der im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von Brechungsindexgittern verfolgt wird, nutzt die Ionenoptik. Da der experimentelle Aufbau bislang nicht zur Bestrahlung von Probenmaterial verwendet wurde, wäre dies der nächste naheliegende Schritt. Auch der Einbau eines dünneren Graphitfadens sollte in Zukunft helfen noch kleinere Strukturen nachweisen zu können.

Bei der Erzeugung von PPLN werden bislang Masken und Pulse benutzt, die nicht für bestrahltes LiNbO_3 optimiert sind. Durch iterative Verfahren könnten hier die idealen Masken- und Pulsformen angepasst werden und somit deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Auch ein zusätzliches Zuschalten von UV-Licht, bzw. eine Temperaturerhöhung könnten die Ergebnissen positiv beeinflussen.

5 Zusammenfassung

Die 1960 mit der Erfindung des Lasers einsetzende revolutionäre Entwicklung der optischen Datenübertragung ist noch lange nicht ins Stocken geraten. Es werden stetig neue Anwendungen in Wissenschaft, Industrie, Medizin und Alltag gefunden und weiterentwickelt.

Von großem Interesse für dieses Forschungsfeld sind Lithiumniobat-Kristalle. Durch eine Reihe interessanter Materialeigenschaften sind sie Grundlage für eine Vielzahl an Anwendungen. So können beispielsweise durch den photorefraktiven Effekt lichtinduzierte Brechungsindexstrukturen erzeugt werden, die in holographischen Speichern und Wellenlängenfiltern zum Einsatz kommen.

Ein anderes Einsatzgebiet ist die nichtlineare Optik. Hier zeichnet sich Lithiumniobat durch seine hohen nichtlinearen Koeffizienten aus, die sich zur Frequenzkonversion von Licht einsetzen lassen. Der für die holographischen Anwendungen genutzte photorefraktive Effekt wirkt hier störend und wird daher auch als optischer Schaden bezeichnet. Um diesen Effekt zu beseitigen, können die Kristalle mit Magnesium dotiert werden. Oberhalb eines gewissen Dotierungsgrades von 5mol% lässt sich der optische Schaden zwar relativ effektiv unterdrücken, was aber auch Nachteile mit sich bringt. So wird unter anderem die Herstellung von periodisch gepoltem Lithiumniobat (PPLN), das beispielsweise zur Frequenzverdopplung benötigt wird, deutlich erschwert, da sich keine kleinen Domänen mehr bilden.

Es wird daher angestrebt, die Materialparameter von magnesiumdotiertem Lithiumniobat dahingehend zu modifizieren, dass sowohl der optische Schaden effektiv unterdrückt wird als auch die Anwendungen in der nichtlinearen Optik, wie die Erzeugung von PPLN, vereinfacht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Materialeigenschaften von Lithiumniobat durch die Bestrahlung mit ^3He -Ionen mit einer Energie von 40 MeV gezielt beeinflusst. Dabei durchfliegen die Ionen den gesamten Kristall und werden nicht implantiert.

Im ersten Teil werden die bestrahlungsinduzierten Materialveränderungen intensiv untersucht. Es werden langzeitstabile Brechungsindexänderungen im Bereich von bis zu 6×10^{-3} gemessen, die von der Bestrahlungsdosis abhängen und bislang kein sättigendes Verhalten zeigen. Begleitet wird diese Änderung von einer ebenfalls dosisabhängigen Deformation sowie einer bräunlichen Verfärbung der Kristalle.

Des Weiteren existiert eine um mehrere Größenordnungen erhöhte elektrische Dunkel- und Photoleitfähigkeit, die von der Ionendosis abhängt und bislang ebenfalls kein sättigendes Verhalten aufweist. Ein von der Ionendosis unabhängiger Effekt ist die Reduzierung der Koerzitivfeldstärke um etwa 10%. Aufgrund unterschiedlicher Lebensdauern und thermischer Stabilität dieser Effekte müssen verschiedene Defektarten durch die Bestrahlung induziert werden. Im Gegensatz zu den sehr stabilen Brechungsindexänderungen,

die durch Veränderungen der Kristallstruktur selbst verursacht werden, liegt den leicht ausheilbaren Änderungen der Absorption, Leitfähigkeit sowie Koerzitivfeldstärke eine elektronische Veränderung zu Grunde. Festgestellt wurde ferner, dass die Größe der Effekte nicht nur von der absoluten Dosis, sondern auch von der Bestrahlungsrichtung im Hinblick auf die kristallographische c -Achse abhängt. Der Grund dafür ist, dass die Materialveränderungen durch indirekte Prozesse nach Stößen der ^3He -Ionen mit Kristallbausteinen hervorgerufen werden und je nach Richtung unterschiedliche Verlagerungsenergien vorliegen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Erzeugung von mikroskopischen Strukturen in Lithiumniobat. Durch einen Ionenmikrostrahl bzw. eine verschiebbare Schlitzblende wird die Herstellung von Brechungsindexgittern verfolgt. Gitter mit Periodenlängen im Bereich von 12-160 μm konnten bislang mit verschiedenen Methoden nachgewiesen werden und versprechen im Vergleich zu photorefraktiven Gittern den Vorteil einer größeren Stabilität.

Für die Fertigung von PPLN wird im Rahmen dieser Arbeit das weit verbreitete Verfahren mit strukturierten Elektroden benutzt. Durch die Bestrahlung des Materials sind PPLN-Strukturen bei geringeren Feldstärken und mit höherer Qualität möglich. Die erzielten Ergebnisse weisen zwar noch nicht die gewünschte Qualität auf, da beispielsweise das Verhältnis von gepolter zu ungepolter Domänenbreite noch nicht das angestrebte Verhältnis von 1:1 erreicht und sich die Domänen nicht durch das gesamte Kristallvolumen erstrecken. Erfolgreich ist jedoch die Erzeugung von sehr schmalen Domänenbreiten von etwa 0,5 μm , die in magnesiumdotiertem Lithiumniobat ohne Bestrahlung sehr schwer zu realisieren sind.

Insgesamt eröffnet die Bestrahlung mit Ionen interessante und technologisch vielversprechende neue Perspektiven für den Einsatz von LiNbO_3 in der nichtlinearen Optik.

Literaturverzeichnis

- [1] T. H. MAIMAN: *Stimulated optical radiation in ruby*. Nature, 187: 493–494, 1960.
- [2] F. H. MOK: *Angle-multiplexed storage of 5000 holograms in lithium niobate*. Opt. Lett., 18: 915, 1993.
- [3] F. S. CHEN, J. T. LAMACCHIA und D. B. FRASER: *Holographic Storage in Lithium Niobate*. Appl. Phys. Lett., 13: 223, 1968.
- [4] V. RAMASWAMY, M. D. DIVINO und R. D. STANDLEY: *Balanced bridge modulator switch using Ti-diffused LiNbO₃ strip waveguides*. Appl. Phys. Lett., 32: 644, 1978.
- [5] C. BECKER, A. GREINER, T. OESSELKE, A. PAPE, W. SOHLER und H. SUCHE: *Integrated optical Ti:Er:LiNbO₃ distributed Bragg reflector laser with a fixed photo-refractive grating*. Opt. Lett., 23: 1194, 1998.
- [6] P. J. CHANDLER und P. D. TOWNSEND: *Detailed Analysis of Refractive Index Effects Produced by Ion Implantation*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 19/20: 921, 1987.
- [7] C. BUCHAL: *Ion Beam Modification of Electro-Optical Crystals*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 59/60: 1142, 1991.
- [8] G. G. BENTINI, M. BIANCONI, M. CHIARINI, L. CORRERA, C. SADA, P. MAZZOLDI, N. ARGIOLAS, M. BAZZAN und R. GUZZI: *Effect of Low Dose High Energy O³⁺ Implantation on Refractive Index and Linear Electro-Optic Properties in X-Cut LiNbO₃: Planar Optical Waveguide Formation and Characterization*. J. Appl. Phys., 92: 6477, 2002.
- [9] M.-R. ZAMANI-MEYMIAN, L. JENTJENS, N. L. RÄTH, K. PEITHMANN und K. MAIER: *Thermal and long-term stability of fast-ion-irradiation-induced refractive index changes in lithium niobate crystals*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 98: 909–912, 2010.
- [10] J. A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING und P. PERSHAN: *Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*. Phys. Rev., 127: 1918, 1962.
- [11] P. A. FRANKEN und J. F. WARD: *Optical harmonics and nonlinear phenomena*. Rev. Mod. Phys., 35: 23, 1963.

- [12] M. YAMADA, N. NADA, M. SAITOH und K. WANTANABE: *First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external electric field for efficient blue second harmonic generation.* Appl. Phys. Lett., 62: 435, 1993.
- [13] A. C. MUIR, C. L. SONES, S. MAILIS, R. W. EASON, T. JUNGK, A. HOFFMANN und E. SOERDEL: *Direct-writing of inverted domains in lithium niobate using a continuous wave ultra violet laser.* Opt. Express, 16: 2336–2350, 2008.
- [14] V. DIEROLF und C. SANDMANN: *Direct-write method for domain inversion patterns in LiNbO₃.* Appl. Phys. Lett., 84: 3987, 2004.
- [16] M. FUJIMURA, T. SOHMURA und T. SUHARA: *Fabrication of domain-inverted gratings in MgO:LiNbO₃ by applying voltage under ultraviolet irradiation through photomask at room temperature.* Electron. Lett., 39 (9): 719–721, 2003.
- [15] M. C. WENGLER, U. HEINEMEYER, E. SOERDEL und K. BUSE: *Ultraviolet light-assisted domain inversion in magnesium-doped lithium niobate.* J. Appl. Phys., 98: 064104, 2005.
- [17] A. ASHKIN, G. D. BOYD, J. M. DZIEDZIC, R. G. SMITH, A. A. BALLMAN, J. J. LEVINSTEIN und K. NASSAU: *Optically-Induced Refractive Index Inhomogeneities in LiNbO₃ and LiTaO₃.* Appl. Phys. Lett., 9: 72, 1966.
- [18] G. D. MILLER, R. G. BATCHKO, W. M. TULLOCH, D. R. WEISE, M. M. FEJER und R. L. BYER: *42%-efficient single-pass CW second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate.* Opt. Lett., 22 (24): 1834–1836, 1997.
- [19] M. FALK, T. WOIKE und K. BUSE: *Reduction of optical damage in lithium niobate crystals by thermo-electric oxidization.* Appl. Phys. Lett., 90: 251912, 2007.
- [20] M. KÖSTERS, B. STURMAN, P. WERHEIT, D. HAERTLE und K. BUSE: *Optical cleaning of congruent lithium niobate crystals.* Nat. Phot., 3: 510–513, 2009.
- [21] D. A. BRYAN, R. GERSON und H. E. TOMASCHKE: *Increased optical damage resistance in lithium niobate.* Appl. Phys. Lett., 44: 847, 1984.
- [22] Y. FURUKAWA, K. KITAMURA, S. TAKEKAWA, K. NIWA und H. HATANO: *Stoichiometric Mg:LiNbO₃ as an effective Material for nonlinear optics.* Opt. Lett., 23: 1892, 1998.
- [23] S. S. CHEN, H. D. LIU, Y. F. KONG, Z. H. HUANG, J. J. XU und G. Y. ZHANG: *The resistance against optical damage of near-stoichiometric LiNbO₃:Mg crystals prepared by vapor transport equilibration.* Opt. Mat., 29: 885, 2007.
- [24] G.-G. ZHONG, J. JIN und Z.-K. WU: *Measurements of optically induced refractive-index damage of lithium-niobate doped with different concentrations of MgO.* J. Opt. Soc. Am. B, 70: 631–631, 1980.
- [25] J. H. YAO, Y. H. CHEN, B. X. YAN, H. L. DENG, Y. F. KONG, S. L. CHEN, J. J. XU und G. Y. ZHANG: *Characteristics of domain inversion in magnesium-oxide-doped lithium niobate.* Physica B (Amsterdam, Neth.), 352: 294, 2004.

- [26] V. GOPALAN und M. C. GUPTA: *Observation of internal field in LiTaO₃ single crystals: its origin and time-temperature dependence*. Appl. Phys. Lett., 72: 1981–1983, 1996.
- [27] W. S. ZACHARIASEN: *Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO₃*. Angew. Chem., Int. Ed., 42 (30): 797, 1929.
- [28] R. S. WEIS und T. K. GAYLORD: *Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 37: 191, 1985.
- [29] D. A. SCRYMGEOUR, V. GOPALAN, A. ITAGI, A. SAXENA und P. J. SWART: *Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: Lithium niobate and lithium tantalate*. Phys. Rev., 71: 184110, 2005.
- [30] G. I. MALOVICHKO, V. G. GRACHEV, E. P. KOKANYAN, O. F. SCHIRMER, K. BETZLER, B. GATHER, F. JERMANN, S. KLAUER, U. SCHLARB und M. WÖHLECKE: *Characterization of stoichiometric LiNbO₃ grown from melts containing K₂O*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 56: 103, 1993.
- [31] Y. ZHENG, E. SHI, S. WANG, Z. LU, S. CHI, L. WANG und W. ZHONG: *Domain structures and etching morphologies of lithium niobate crystals with different Li contents grown by TSSG and double crucible Czochalski method*. Cryst. Res. Technol., 39: 387–395, 2004.
- [32] H. J. COUFAL, D. PSALTIS und G. T. SINCERBOX: *Holographic Data Storage*. Springer, Berlin, 2000.
- [33] M. E. LINES und A. M. GLASS: *Principles and applications of ferroelectric and related materials*. Clarendon Press, 1977.
- [34] S. KIM, V. GOPALAN, K. KITAMURA und Y. FURUKAWA: *Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate*. J. Appl. Phys., 90 (6): 2949–2963, 2001.
- [35] K. KITAMURA, J. K. YAMAMOTO, N. IYI, S. KIMURA und T. HAYASHI: *Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystal Growth by Double Crucible Czochralski Method Using Automatic Power Supply System*. J. Cryst. Growth, 116: 327, 1992.
- [36] M. NAKAMURA, S. TAKEKAWA, S. KUMARAGURUBARAN und K. KITAMURA: *Curie Temperature and [Li]/([Li] plus [Nb]) ratio of near-stoichiometric LiNbO₃ crystal grown from different Li-rich solutions*. Jap. J. Appl. Phys., 47: 3476–3478, 2008.
- [37] V. GOPALAN, T. E. MITCHELL, Y. FURUKAWA und K. KITAMURA: *The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals*. Appl. Phys. Lett., 72: 1981, 1998.
- [38] A. M. GLASS, D. VON DER LINDE und T. J. NEGRAN: *High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 25: 233–235, 1974.
- [39] K. BUSE, J. IMBROCK, E. KRÄTZIG und K. PEITHMANN: *Photorefractive materials and their applications 2*. Springer (New York), 2007.

- [40] J. F. ZIEGLER, M. D. ZIEGLER und J. P. BIRSACK: *Particle interactions with mater (SRIM)*. Website unter: <http://www.SRIM.org>, 2010.
- [41] J. F. ZIEGLER, J. P. BIRSACK AND U. LITTMARK,: *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press (New York), 1985.
- [42] J. F. ZIEGLER: *The Stopping of Energetic Light Ions in Elemental Matter*. J. Appl. Phys., 85: 1249, 1999.
- [43] R. L. FLEISCHER, P. B. PRICE und R. M. WALKER: *Nuclear Tracks in Solida*. Berkley: University of California Press, 1975.
- [44] P. D. TOWNSEND, P. J. CHANDLER AND L. ZHANG,: *Cambridge Studies in Modern Optics. Optical Effects of Ion Implantation*. Cambridge University Press (Cambridge), 1994.
- [45] L. ZHANG, P. J. CHANDLER und P. D. TOWNSEND: *Optical Analysis of Damage Profiles in Ion Implanted LiNbO₃*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 59/60: 1147, 1991.
- [46] E. GLAVAS, L. ZHANG, P. J. CHANDLER und P. D. TOWNSEND: *Thermal Stability of Ion Implanted LiTaO₃ and LiNbO₃ Optical Waveguides*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 32: 45, 1988.
- [47] B. CANUT, S. M. M. RAMOS, R. BRENIER, P. THEVENARD, J. L. LOUBET und M. TOULEMONDE: *Surface modifications of LiNbO₃ single crystals induced by swift heavy ions*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 107: 194, 1996.
- [48] G. G. BENTINI, M. BIANCONI, L. CORRERA, M. CHIARINI, P. MAZZOLDI, C. SADA, N. ARGIOLOS, M. BAZZAN und R. GUZZI: *Damage effects produced in the near-surface region of x-cut LiNbO₃ by low dose, high energy implantation of nitrogen, oxygen, and fluorine ions*. J. Appl. Phys., 96 (1): 242247, 2004.
- [49] A. GARCÍA-NAVARRO, F. AGULLÓ-LÓPEZ, M. BIANCONI, J. OLIVARES und G. GARCÍA: *Kinetics of ion-beam damage in lithium niobate*. J. Appl. Phys., 101: 083506, 2007.
- [50] G. SZENES: *General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 51 (13): 8026–8029, 1995.
- [51] A. MEFTAH, F. BRISARD, J. M. COSTANTINI, M. HAGE-ALI, J. P. STOQUERT, F. STUDER und M. TOULEMONDE: *Swift heavy ions in magnetic insulators: A damage-cross-section velocity effect*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 48: 920–925, 1993.
- [52] A. MEFTAH, J. M. CONSTANTINI, N. KHALFAOUI, S. BOUDJADAR, J. P. STOQUERT, F. STUDER und M. TOULEMONDE: *Experimental determination of track cross-section in Gd₃ Ga₅ O₁₂ and comparison to the inelastic thermal-spike model applied to several materials*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 237: 563, 2005.

- [53] M. TOULEMONDE, S. BOUFFARD und F. STUDER: *Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 91: 108, 1994.
- [54] S. M. M. RAMOS, B. CANUT, M. AMBRI, N. BONARDI, M. PITAVALL, H. BERNAS und J. CHAUMONT: *Defect creation in LiNbO_3 irradiated by medium masses ions in the electronic stopping power regime*. Radiat. Eff. Defects Solids, 143 (4): 299–309, 1998.
- [55] J. OLIVARES, G. GARCÍA, F. AGULLÓ-LÓPEZ, F. AGULLÓ-RUEDA, A. KLING und J. C. SOARES: *Generation of amorphous surface layers in LiNbO_3 by ion-beam irradiation: thresholding and boundary propagation*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 81 (7): 1465–1469, 2005.
- [56] M. BIANCONI, N. ARGIOLOS, M. BAZZAN, G. BENTINI, M. CHIARINI, A. CERUTTI, P. MAZZOLDI, G. PENNESTRÌ und C. SADA: *Nuclear and electronic energy loss synergy in the process of damage growth in ion implanted LiNbO_3* . Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 249: 122, 2006.
- [57] M.-R. ZAMANI-MEYMIAN, K. PEITHMANN, K. MAIER, H. SCHMID und W. MARDER.: *Direct visualisation of damage cascades in lithium niobate crystals caused by high-energy ions*. J. Phys.: Condens. Matter, 21: 075402, 2009.
- [58] V. GOPALAN und T. E. MITCHELL: *Origin and characteristics of internal fields in LiNbO_3 crystals*. Ferroelectrics, 198: 49, 1997.
- [59] M. C. WENGLER: *Lichtinduzierte Inversion ferroelektrischer Domänen in Lithiumniobat-Kristallen*. Dissertation, Universität Bonn, 2005.
- [60] M. C. WENGLER, B. FASSBENDER, E. SOERGEL und K. BUSE: *Impact of ultraviolet light on coercive field, poling dynamics and poling quality of various lithium niobate crystals from different sources*. J. Appl. Phys., 96: 2816, 2004.
- [61] I. CAMLIBEL: *Spontaneous polarization measurements in several ferroelectric oxides using a pulsed-field methode*. J. Appl. Phys., 40: 1690, 1969.
- [62] K. KITAMURA, Y. FURUKAWA, K. NIWA, V. GOPALAN und T. MITCHELL: *Crystal growth and low coercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO_3* . Appl. Phys. Lett., 73: 3073–3075, 1998.
- [63] C. BÄUMER, C. DAVID, A. TUNYAGI, K. BETZLER, H. HESSE, E. KRÄTZIG und M. WÖHLECKE: *Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium tantalate*. J. Appl. Phys., 93 (3): 102–104, 2003.
- [64] V. GOPALAN, V. DIEROLF und D. A. SRYMGEOUR: *Defect-domain wall interactions in trigonal ferroelectrics*. Annu. Rev. Mater. Res., 37: 449–489, 2007.
- [65] M. C. WENGLER, M. MÜLLER, E. SOERGEL und K. BUSE: *Poling dynamics of lithium niobate crystals*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 76: 393–396, 2003.

- [66] V. GOPALAN und T. E. MITCHELL: *In situ video observation of 180° domain switching in LiNbO₃ by electro-optic imaging microscopy*. J. Appl. Phys., 85: 2304, 1999.
- [67] L.-H. PENG, Y.-C. FANG und Y.-C. LIN: *Polarization switching of lithium niobate with giant internal field*. Appl. Phys. Lett., 74 (14): 2070–2072, 1999.
- [68] Y. L. CHEN, J. J. XU, X. J. CHEN, Y. F. KONG, Y. F. KONG und G. Y. ZHANG: *Domain reversion process in near-stoichiometric LiNbO₃ crystals*. Opt. Commun., 188 (5-6): 359–364, 2001.
- [69] J. H. RO, T.-H. KIM, J.-H. RO und M. CHA: *Defect study by sub-second relaxation of the internal field after polarization reversal in lithium niobate crystals*. J. Kor. Phys. Soc., 40 (3): 488–492, 2002.
- [70] V. GOPALAN und M. C. GUPTA: *Origin of internal field and visualization of 180 degrees domains in congruent LiTaO₃ crystals*. J. Appl. Phys., 80 (11): 6099–6106, 1996.
- [71] R. C. MILLER und G. WEINREICH: *Mechanism for sidewise motion of 180° domain walls in barium titanate*. Phys. Rev., 117 (6): 1460–1466, 1960.
- [72] V. GOPALAN, T. E. MITCHELL und K. E. SICAKFUS: *Switching kinetics of 180° domains in congruent LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals*. Solid State Commun., 109: 111–117, 1998.
- [73] T. J. YANG, V. GOPALAN, P. SWART und U. MOHIDEEN: *Direct Observation of Pinning and Bowing of a Single Ferroelectric Domain Wall*. Phys. Rev. Lett., 82: No 20, 1999.
- [74] N. MASAIIF, S. JEBBARI, F. BENNANI, M. HAFID und A. JENNANE: *Experimental and analytic study of defects structures in nonstoichiometric lithium tantalate and lithium niobate*. Phys. Status Solidi B, 240 (3): 640–648, 2003.
- [75] C. LEROUX, G. NIHOUL, G. MALOVICHKO, G. GRACHEV und C. BOULESTEIX: *Investigation of correlated defects in non-stoichiometric lithium niobate by high resolution electron microscopy*. J. Phys. Chem. Solids, 59 (3): 311–319, 1998.
- [76] S. LEHMANN: *Das Bonner Isochron-Zyklotron*. Website unter: <http://www.zyklotron.hiskp.uni-bonn.de/zyklo/index.html>, Juni 2006.
- [77] R. FIRESTONE und L. EKSTRÖM: *Table of Radioactive Isotopes*. Website unter: <http://ie.lbl.gov/toi/>, Februar 1999.
- [78] B. ANDREAS, I. BREUNIG und K. BUSE: *Modeling of X-Ray-Induced Refractive-Index Changes in Poly (Methyl Methacrylate)*. Phys. Chem. Chem. Phys., 6: 1544, 2005.
- [79] T. R. JUDGE und P. J. BRYANSTON-CROSS: *Automatic fringe analysis (FRAN)*. Website unter: <http://www.eng.warwick.ac.uk/oel/previous/fran.html>, 2002.

-
- [80] F. KALKUM, H. A. EGGERT, T. JUNGK und K. BUSE: *A stochastic model for periodic domain structuring in ferroelectric crystals*. J. Appl. Phys., 102: 014104, 2007.
- [81] H. HATTERMANN: *Modifikation der Materialeigenschaften von Lithiumniobat durch Teilchenbestrahlung*. Diplomarbeit, Universität Bonn, 2007.
- [82] R. BEHRINGER und C. G. MONTGOMERY: *Angular distribution of positron annihilation radiation*. Phys. Rev., 61: 222–224, 1942.
- [83] P. J. SCHULTZ und K. G. LYNN: *Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces*. Rev. Mod. Phys., 60 (3): 701–781, 1988.
- [84] D. C. CONNERS, V. H. C. CRISP und R. N. WEST: *The effects of vacancies on positron annihilation in cadmium*. J. Phys. F: Met. Phys., 1: 355, 1971.
- [85] W. BRANDT und R. PAULIN: *Positron diffusion in solids*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 5: 2430, 1972.
- [86] W. FRANK und A. SEEGER: *Theoretical foundation and extensions of the trapping model*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 3: 66, 1974.
- [87] R. N. WEST: *Positron studies of condensed matter*. Adv. Phys., 22 (3): 263–383, 1973.
- [88] S. DEBENEDETTI, C. COWAN und W. KONNEKER: *Angular distribution of annihilation radiation*. Phys. Rev., 76: 440, 1949.
- [89] M. HAAKS: *Positronenspektroskopie an Ermüdungsrissen und Spannwurzeln*. Dissertation, Universität Bonn, 2003.
- [90] M. HAAKS: *Ortsaufgelöste Positronenspektroskopie an thermisch und/oder mechanisch beanspruchten Werkstoffen*. Diplomarbeit, Universität Bonn, 1997.
- [91] H. GREIF, M. HAAKS, U. HOLZWARTH, M. TONGBHOYAI und K. MAIER: *A combined Positron-Microprobe - Scanning Electron Microscope for Positron-Annihilation-Spectroscopy with a spatial resolution in the micron range*. Materials Sciens Forum, 255: 641–643, 1997.
- [92] L. JENTJENS, H. HATTERMANN, K. PEITHMANN, M. HAAKS, K. MAIER und M. KÖSTERS: *Domain reversal properties and refractive index changes of magnesium doped lithium niobate upon ion exposure*. J. Appl. Phys., 103: 034104, 2008.
- [93] M. R. ZAMANI-MEYMIAN: *Brechungsindexänderungen in Lithiumniobat-Kristallen durch Strahlenschäden*. Dissertation, Universität Bonn, 2007.
- [94] N. RÄTH: *Strukturierter Brechungsindex durch Ionenbestrahlung*. Diplomarbeit, Universität Bonn, 2010.
- [95] A. MATKOVSKII, P. POTERA, D. SUGAK, Y. ZHYDACHEVSKII, V. PANKRATOV, D. MILLERS, L. GRIGORJEVA, I. PRACKA und T. LUKASIEWICZ: *Transient and Stable Color Centers in Pure and Cu-Doped LiNbO_3* . Cryst. Res. Technol., 38: 388, 2003.

- [96] O. F. SCHIRMER und D. VON DER LINDE: *Two-photon- and x-ray-induced Nb⁴⁺ and O⁻ small polarons in LiNbO₃*. Appl. Phys. Lett., 33: 35, 1978.
- [97] J. P. HARMON und J. F. GAYNOR: *The Effekt of Gamma Irradiation on Color Center Formation in Optical Polymers*. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 31: 235, 1993.
- [98] L. ARIZMENDI, J. M. CABRERA und F. AGULLÓ-LÓPEZ: *Defects induced in pure and doped LiNbO₃ by irradiation and thermal reduction*. J. Phys. C: Sol. State Phys., 17: 515, 1984.
- [99] J. M. C. A. GARCÍA-CABANES, E. DIÉGUEZ und F. AGULLÓ-LÓPEZ: *Contributing bands to the optical absorption of reduced LiNbO₃: thermal and optical excitation*. J. Phys.: Condens. Matter, 1: 6453, 1989.
- [100] C. KITTEL: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 1980.
- [101] I. W. KIM, S. SOOYI, V.F.PICHUGIN, V.YU.YAKOVLEV und M.S.DMITRIEV: *Luminescence and optical absorption spectra of heavily Mg-doped LiNbO₃ single crystals irradiated by pulsed electron beam*. Journal of Crystal Growth, 253: 319, 2003.
- [102] F. HUOXIAN, W. JINKE, W. HUAFU, H. SHIYING und X. YUNXIA: *EPR studies of Fe³⁺ in Mg-doped LiNbO₃ crystals*. J. Phys. Chem. Solids, 51: 397, 1990.
- [103] V. Y. YAKOVLEV, E. V. KABANOVA, T. WEBER und P. PAUFLER: *Short-lived color and luminescence centers in LiNbO₃ crystals irradiated by pulsed electron beams*. Phys. Solid State, 43: 1580, 2001.
- [104] B. ANDREAS: *Modifikation des Brechungsindexes von Dielektrika mit Hilfe ionisierender Strahlung*. Dissertation, Universität Bonn, 2005.
- [105] K. PEITHMANN, M.-R. ZAMANI-MEYMIAN, M. HAAKS, K. MAIER, B. ANDREAS und I. BREUNIG: *Refractive Index Changes in Lithium Niobate Crystals by High-Energy Particle Radiation*. J. Opt. Soc. Am. B, 23: 2107, 2006.
- [106] K. PEITHMANN, M.-R. ZAMANI-MEYMIAN, M. HAAKS, K. MAIER, B. ANDREAS, K. BUSE und H. MODROW: *Fabrication of Embedded Waveguides in Lithium-Niobate Crystals by Radiation Damage*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 82: 419, 2006.
- [107] J. GOETZE: *Methoden zur Untersuchung des Channeling-Effekts an Lithiumniobatkristallen*. Bachelorarbeit, Universität Bonn, 2010.
- [108] D. KALETTA und K. EHRLICH: *Ein Modell für die Berechnung von Defekterzeugungsraten*. J. Nucl. Mater., 51: 227–231, 1974.
- [109] M. NAKAMURA, M. SEKITA, S. TAKEKAWA und K. KITAMURA: *Crystal growth and characterization of Nd, Mg co-doped near-stoichiometric LiNbO₃*. J. Cryst. Growth, 290: 144–148, 2006.
- [110] K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA und K. YAMAMOTO: *Electric-field poling in Mg-doped LiNbO₃*. J. Appl. Phys., 96: 6585, 2004.

- [111] F. VON CUBE: *Einfluss von Wärme und UV-Beleuchtung auf das Wachstum ferroelektrischer Domänen in Lithiumniobat-Kristallen*. Diplomarbeit, Universität Bonn, 2010.
- [112] K. SINGH: *Electrical conductivity of non-stoichiometric LiNbO_3 single crystals*. *Ferroelectrics*, 306: 79–92, 2004.
- [113] K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA und K. YAMAMOTO.: *Polarisation-switching-induced resistance change in ferroelectric Mg-doped LiNbO_3 single crystals*. *Electronics Letters*, 40: 819–820, 2004.
- [114] H. ISHIZUKI, I. SHOJI und T. TAIRA: *Periodical poling characteristics of congruent $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ crystals at elevated temperature*. *Appl. Phys. Lett.*, 82: 4062, 2003.
- [115] A. AGRONIN, Y. ROSENWAKS und G. ROSENMAN: *Direct observation of pinning centers in ferroelectrics*. *Appl. Phys. Lett.*, 88: 072911, 2006.
- [116] Y. CHEN, J. XU, Y. KONG, S. CHEN, G. ZHANG und J. WEN: *Effect of Li diffusion on the domain inversion of LiNbO_3 prepared by vapor transport equilibration*. *Appl. Phys. Lett.*, 81: 700, 2002.
- [117] M. MÜLLER, E. SOERTEL und K. BUSE: *Influence of ultraviolet illumination on the poling characteristics of lithium niobate crystals*. *Appl. Phys. Lett.*, 83: 1824, 2003.
- [118] C. L. SONES, M. C. WENGLER, C. E. VALDIVIA, S. MAILIS, R. W. EASON und K. BUSE: *Light-induced order-of-magnitude decrease in the electric field for domain nucleation in MgO-doped lithium niobate crystals*. *Appl. Phys. Lett.*, 86: 212901, 2005.
- [119] U. ROHRER: *PSI Graphic Transport Framework based on a CERN-SLAC-FERMILAB version by K. L. Brown et al.* Website unter: <http://pc532.psi.ch/trans.htm>, 2007.
- [120] J. CHLEBEK: *Entwicklung eines mikroprozessorgesteuerten on-line Systems zur Präzisionsvermessung von Eigenschaften eines polarisierten Protonenstrahles*. Diplomarbeit, Universität Bonn, 1985.
- [121] H. KOGELNIK: *Coupled wave theory for thick hologram gratings*. *Bell. Sys. Tech. J.*, 48: 2909, 1969.
- [122] A. FEISST und P. KOIDL: *Current induced periodic ferroelectric domain structures in LiNbO_3 applied for efficient nonlinear frequency mixing*. *Appl. Phys. Lett.*, 47 (11): 1125–1127, 1985.
- [123] D. FENG, N. MING, J.-F. HONG, Y.-S. YANG, J.-S. ZHU, Y.-S. YANG und H.-F. WANG: *Enhancement of second-harmonic generation in LiNbO_3 crystals with periodic laminar ferroelectric domains*. *Appl. Phys. Lett.*, 37 (7): 607–609, 1980.
- [124] M. YAMADA, M. SAITOH und H. OOKI: *Electric-field induced cylindrical lens switching and deflection devices composed of the inverted domains in LiNbO_3 crystals*. *Appl. Phys. Lett.*, 69 (24): 3659–3661, 1996.

- [125] J. LI, H. C. CHENG, M. J. KAWAS, D. N. LAMBETH, T. E. SCHLESINGER und D. D. STANCIL: *Electrooptic wafer beam deflector in LiTaO₃*. IEEE Photonic. Tech. L., 8 (11): 1486–1488, 1996.
- [126] M. M. FEJER, G. A. MAGEL, D. H. JUNDT und R. L. BYER: *Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances*. IEEE J. Quantum. Electron., 28: 2631, 1992.
- [127] V. Y. SHUR, E. L. RUMYANTSEV, E. V. NIKOLAEVA, E. I. SHISHKIN, D. V. FURSOC, R. G. BATCHKO, L. A. EYRES, M. M. FEJER und R. L. BYER: *Nanoscale backswitched domain patterning in lithium niobate*. Appl. Phys. Lett., 76 (2): 143–145, 2000.
- [128] L. E. MYERS, R. C. ECKARDT, M. M. FEJER, R. L. BYER, W. R. BOSENBERG und J. W. PIERCE: *Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃*. J. Opt. Soc. Am. B, 12 (11): 2102–2116, 1995.
- [129] R. G. BATCHKO, D. R. WEISE, T. PLETTNER, G. D. MILLER und M. M. F. ANDR. L. BYER: *Continuous-wave 532-nm-pumped singly resonant optical parametric oscillator based on periodically poled lithium niobate*. Opt. Lett., 23 (3): 168–170, 1998.
- [130] V. SHUR, E. RUMYANTSEV, R. BATCHKO, G. MILLER, M. FEJER und R. BYER: *Physical basis of the domain engineering in the bulk ferroelectrics*. Ferroelectrics, 221 (1-4): 157–167, 1999.
- [131] G. ROSENMAN, A. SKLIAR und A. ARIE: *Ferroelectric domain engineering for quasi-phase-matched nonlinear optical devices*. Ferroelectrics, 1: 263–326, 1999.
- [132] J.-P. MEYN, C. LAUE, R. KNAPPE, R. WALLENSTEIN und M. M. FEJER: *Fabrication of periodically poled lithium tantalate for UV generation with diode lasers*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 73 (2): 111–114, 2001.
- [133] O. CABALLERO-CALERO, M. KÖSTERS, T. WOIKE, K. BUSE, A. GARCÍA-CABAES und M. CARRASCOSA: *Electric field periodical poling of lithium niobate crystals after soft-proton-exchanged waveguide fabrication*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 88: 75–78, 2007.
- [134] H. STEIGERWALD, F. LUEDTKE und K. BUSE: *Ultraviolet light assisted periodic poling of near-stoichiometric, magnesium-doped lithium niobate crystals*. Appl. Phys. Lett., 94: 032906, 2009.
- [135] T. JUNGK: *Untersuchung der Abbildungsmechanismen ferroelektrischer Domänen mit dem Rastermikroskop*. Dissertation, Universität Bonn, 2006.
- [136] K. NASSAU, H. J. LEVINSTEIN und G. M. LOIACONO: *The domain structure of ferroelectric lithium niobate*. Appl. Phys. Lett., 6: 228, 1965.
- [137] L. ARIZMENDI und F. J. LÓPEZ-BARBERÁ: *Lifetime of thermally fixed holograms in LiNbO₃ doped with Mg and Fe*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 86: 105–109, 2007.