

**Hochdurchsatzverfahren zur Entdeckung neuer Piezo-
elektrischer Materialien mittels der Ultraschall-
Kraftmikroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Daniela Rende

Saarbrücken

2008

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis für Technische Chemie an der Universität des Saarlandes in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren (IZFP) angefertigt.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier, der diese Arbeit betreut hat, bedanken. Durch die von ihm angeregte interessante Themenstellung, durch seine stete Bereitschaft zu Diskussionen, durch seine wertvollen Ratschläge sowie durch seine uneingeschränkte Förderung, aber auch durch die persönlich und freundschaftlich geprägte Arbeitsatmosphäre während meiner Zeit im Arbeitskreis, hat er diese Arbeit ermöglicht.

Zudem möchte ich Herrn Prof. Dr. Walter Arnold, der mir meinen Forschungsaufenthalt am Cinvestav in Querétaro (Mexiko) ermöglicht hat, für seine mehrjährige freundliche Unterstützung und für seine Bereitschaft der Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Juan Muñoz-Saldaña und Herrn Dr. Francisco Espinoza-Beltrán, die mich während meines Aufenthalts am Cinvestav betreut haben.

Weiterer Dank gilt PD Dr. Ute Rabe für ihre fachlicher Unterstützung bei den Rasterkraftmikroskopie-Messungen, ihre ständige Bereitschaft zur Diskussion und nicht zuletzt für ihre Korrekturarbeiten, die zu einem guten Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für ihre Unterstützung beim Erstellen von diversen Veröffentlichungen und natürlich dieser Arbeit möchte ich mich bei Frau Dr. Sigrun Hirsekorn bedanken.

Auch möchte ich mich bei Frau Kerstin Schwarz für die Einführung in die Rasterkraftmikroskopie und eine freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für Technische Chemie für die wirklich tolle Zeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Freund Marco für seine liebevolle Unterstützung sowie fleißiges Korrekturlesen.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Entdeckung neuer piezoelektrischer Materialien ein Hochdurchsatzverfahren eingesetzt. Dieses Verfahren schließt die automatisierte Sol-Gel-Herstellung von Dünnschichtbibliotheken und deren Untersuchung auf piezoelektrische Eigenschaften mittels der Ultraschall-Piezomode-Technik eines Kraftmikroskops ein. Es wurde eine Routine zur Auswertung der aufgenommenen Piezomode-Bilder entwickelt, um aus den Messungen die aktivsten Materialien zu ermitteln. Mit Hilfe dieser Methode wurden 437 Mischoxidschichten auf ihre Piezoaktivität getestet, und es wurden neue, bisher unbekannte, piezoelektrische Dünnschichten gefunden. Die piezoelektrischen Eigenschaften dieser Materialien konnten anschließend durch konventionelle Kraftmikroskop-Piezomode-Messungen bestätigt werden.

Abstract

A combinatorial workflow to produce mixed oxide thin-film libraries and to determine their piezoelectric properties by AFM ultrasonic piezo-mode was used to search for new piezoelectric materials. An application software was developed to identify the most active materials. 437 mixed oxide thin-films were tested and new piezoelectric thin-films were found. The ultrasonic piezo-mode measurements were also confirmed by conventional piezoresponse force microscopy measurements.

1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Piezoelektrische Materialien	3
1.1.1 Physikalische Grundlagen	3
1.1.2 Piezokeramische Bauteile	7
1.2 Kombinatorische Chemie	9
1.2.1 Synthesepaltung in der Hochdurchsatzforschung	11
1.2.2 Einsatz kombinatorischer Methoden zur Präparation und Untersuchung dünner Filme	12
1.3 Präparation dünner Mischoxid-Filme über den Sol-Gel-Prozess.....	14
1.4 Charakterisierungsmethoden zur Abbildung ferroelektrischer Domänen.....	18
1.5 Rasterkraftmikroskopie	19
1.5.1 Piezomode-Kraftmikroskopie	22
1.5.2 Ultraschall-Piezomode	24
1.5.3 Einsatz der Rasterkraftmikroskopie in der Hochdurchsatz-Testung.....	25
2. Ergebnisse und Diskussion	27
2.1 Verwendete Strategie bei der kombinatorischen Entwicklung neuer piezoelektrischer Materialien	27
2.2 Eigene Vorarbeiten.....	29
2.3 Kombinatorische Experimente an den Schichtbibliotheken der Generation I	36
2.3.1 Synthese der Bibliotheksgeneration I.....	37
2.3.2 Untersuchung der Bibliotheksgeneration I.....	38
2.4 Kombinatorische Experimente an der Schichtbibliothek der Generation II	43
2.4.1 Synthese der Bibliotheksgeneration II	43
2.4.2 Untersuchung der Bibliotheksgeneration II	43
2.4.3 Auswertung der Ultraschall-Piezomode-Bilder	46
2.4.4 Histogramm-Auswertung der Bibliotheksgeneration II.....	49
2.5 Kombinatorische Experimente an der Schichtbibliothek der Generation III	56
2.5.1 Synthese der Bibliotheksgeneration III	56
2.5.2 Untersuchung der Bibliotheksgeneration III	57
2.5.3 Histogramm-Auswertung der Bibliotheksgeneration III.....	57
2.6 Vergleich von Ultraschall-Piezomode-Messungen mit Piezomode- Kraftmikroskopie-Messungen (PFM)	64
2.7 Neu gefundene piezoelektrische Materialien	74

3. Experimenteller Teil	76
3.1 Herstellung der Schichtbibliotheken	76
3.2 Untersuchung der Bibliotheken mittels Kraftmikroskopie	79
3.2.1 Ultraschall-Piezomode-Technik.....	79
3.2.2 PFM-Technik	83
3.3 Synthese und Untersuchung der Schichtbibliotheken	84
3.3.1 Bibliotheksgeneration I (Bibliotheken Nr.1-4)	84
3.3.2 Bibliotheksgeneration II (Bibliothek Nr. 5).....	87
3.3.3 Bibliotheksgeneration III (Bibliothek Nr. 6).....	88
4. Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick.....	91
5. Literaturverzeichnis.....	94
6. Anhang	101
6.1 Abkürzungsverzeichnis	101
6.2 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien.....	103
6.3 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software	105
6.4 Belegungspläne der Schichtbibliotheken	106
6.5 Histogramm-Auswertungen	113
6.5.1 Schichtbibliotheksgeneration II.....	113
6.5.2 Schichtbibliotheksgeneration III	115

1. Einleitung und Zielsetzung

Ein Fokus der modernen Materialwissenschaft liegt auf der Entwicklung und Erforschung neuer funktioneller Materialien, wobei sie interdisziplinär alle klassischen Fachbereiche wie Chemie, Physik, Biologie, Medizin und Ingenieurwissenschaften verbindet. Dabei gilt ein besonderes Interesse den ferroelektrischen Keramiken, da diese in den verschiedensten technischen Bereichen vielseitige Anwendung finden. Ihr Einsatzgebiet umfasst piezoelektrische Aktuatoren, Lautsprecher, Tintenstrahl-Drucker, elektroakustische Wandler in Mikrofonen, akustische Oberflächenfilter in Funkempfängern, Fernsehgeräte, Oszillatoren, Kondensatoren, pyroelektrische Detektoren, elektrooptische Bauteile und vieles mehr. Von großer technischer Bedeutung sind hierbei ferroelektrische Dünnschichten, die als permanente Speicherchips (engl. Ferroelectric Random Access Memories – FRAMs) [1] und in Mikro-Elektromechanischen Systemen MEMS [2, 3] genutzt werden.

Mit Ausnahme von Quarz konnte sich die Vielzahl der natürlich vorkommenden piezoelektrischen Materialien wie z. B. Turmalin, Sphalerit (ZnS), Ammoniumchlorid und Seignettesalz in der technischen Anwendung nie richtig durchsetzen. Stattdessen werden hauptsächlich polykristalline keramische Materialien mit Perowskitstruktur wie z.B. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT), Barium-Titanat (BaTiO_3) oder Kalium-Natrium-Titanat (KNN) verwendet. Diese Piezoelektrika weisen eine hohe Alterungsbeständigkeit und niedrige Herstellungskosten auf.

Eine intensive Literaturrecherche zeigte, dass eine systematische Suche nach wirklich neuen, unbekanntem piezoelektrischen Keramiken bisher nicht durchgeführt wurde. Stattdessen konzentriert sich die Forschung darauf, die Eigenschaften von bereits bekannten piezoelektrischen Materialien wie z.B. PZT, BaTiO_3 , Kalium-Natrium-Titanat (KNN) oder vieler anderer piezoelektrischer Titanate durch Dotierung oder Kombination verschiedener Phasen zu verbessern. Seit kurzem wird wegen ihrer Bleifreiheit insbesondere $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Sr})\text{NbO}_3$ - und

(Na, Li, K)NbO₃-Systemen ein großes Interesse entgegengebracht. So wird z.B. die Variation der Zusammensetzungen in diesen Materialsystemen ausgiebig untersucht [4, 5], oder diese Materialsysteme werden mit anderen piezoelektrischen Verbindungen gemischt, um piezoelektrische Komposite herzustellen, wie z.B. (Na, Li, K)NbO₃, das mit KNbO₃ kombiniert wird [5].

Aufgrund ihrer enormen Anwendungsbreite ist die Nachfrage nach verbesserten und neuen, auf das jeweilige Einsatzgebiet zugeschnittenen piezoelektrischen Materialien sehr groß. Zum einen wird die Suche nach neuen bleifreien Piezoelektrika durch entsprechende Vorgaben der Gesetzgeber vorangetrieben. Mehrere EU-Richtlinien regeln die Entsorgung von schwermetallhaltigem Elektrik- und Elektronikschrott [6] und schreiben die stufenweise Reduzierung von Schwermetallen in elektrischen und elektronischen Geräten vor [7]. Zum anderen wächst das Interesse, da die Entwicklung der Halbleiterindustrie mit zunehmender Miniaturisierung den Einsatz piezoelektrischer Dünnschichten anstelle von monolithischen Keramiken erfordert. Da sich gesinterte Keramiken nicht in dünne Schichten auswalzen lassen, müssen geeignete Trägermaterialien mit den piezoelektrischen Substanzen beschichtet werden. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Filmen gegenüber dem Volumenmaterial ist die erhebliche Kostenersparnis, da als Substrat ein billiger Werkstoff verwendet werden kann, der dann mit dem teuren piezoelektrischen Material überzogen wird.

Trotz der enormen Weiterentwicklung theoretischer Methoden zur Berechnung elektronischer, optischer und struktureller Eigenschaften von Materialien ist heutzutage die Vorhersage bestimmter Eigenschaften einer komplexen Verbindung nahezu unmöglich. Auf der Suche nach neuen Materialien können kombinatorische Strategien einen entscheidenden Beitrag leisten. Hochdurchsatz-Technologien ermöglichen, zahlreiche Materialbibliotheken nach den gewünschten Eigenschaften zu durchsuchen, und erlauben dadurch, effizient neue funktionelle Materialien zu finden.

Ziel dieser Arbeit war es durch den Einsatz einer halbautomatisierten Hochdurchsatz-Methode mit Hilfe der Ultraschall-Kraftmikroskopie als Messverfahren zeiteffizient und zuverlässig nach neuen piezoelektrischen Dünnschichten zu suchen.

1.1 Piezoelektrische Materialien

1.1.1 Physikalische Grundlagen

Der piezoelektrische Effekt beschreibt das Phänomen, dass bei der mechanischen Verformung bestimmter Materialien auf der Oberfläche elektrische Ladungen auftreten. Piezoelektrizität ist eine Materialeigenschaft, die bei Kristallen ohne Symmetriezentrum auftritt. Von den bestehenden 32 Kristallklassen besitzen 21 kein Symmetriezentrum. Von diesen zeigen 20 den piezoelektrischen Effekt. Diese Kristalle besitzen eine oder mehrere polare Achsen. Äußere mechanische Beanspruchung des Materials durch Zug oder Druck längs dieser Achsen bewirkt eine Trennung von positiven und negativen Ladungsschwerpunkten [8]. Es entsteht ein elektrischer Dipol. Diese Ladungstrennung ist Ursache der Entstehung von Ladungen auf den Kristallflächen. Diese sind proportional zum äußeren Druck.

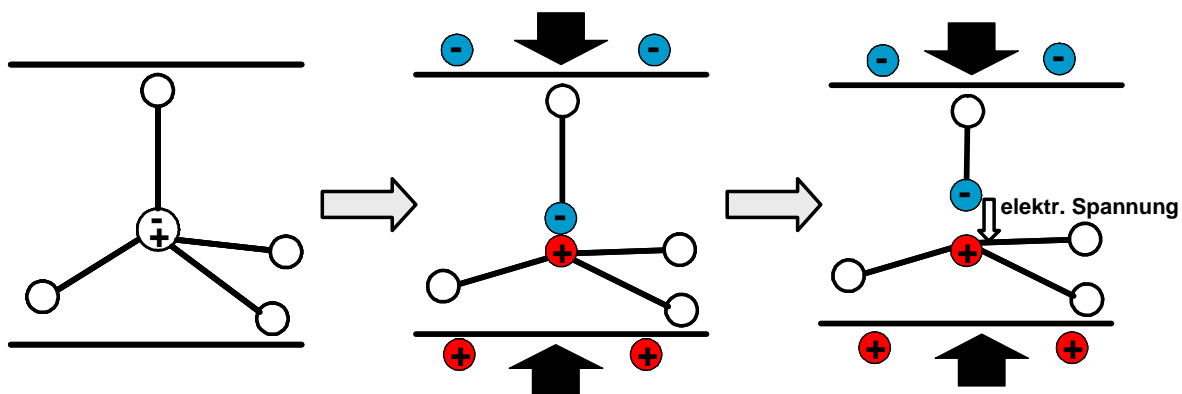


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des piezoelektrischen Effekts: Durch äußeren Druck verursachte Deformation eines Koordinationstetraeders und die daraus resultierende Verschiebung der Ladungsschwerpunkte [8].

Der *direkte piezoelektrische Effekt*, bei dem sich durch Einwirkung von mechanischer Spannung auf einen Kristall eine elektrische Polarisation ausbildet, wurde bereits 1880 von den Brüdern J. und P. CURIE an Turmalinkristallen entdeckt. Der lineare Zusammenhang zwischen der mechanisch induzierten Druck- oder Zugbelastung T_j [N/m^2] und der auftretenden dielektrischen Verschiebung (Polarisation) D_i [C/m^2] wird durch die sogenannte piezoelektrische Konstante d_{ij} [C/N] beschrieben [9]:

$$D_i = d_{ij} \cdot T_j$$

Gleichung 1-1

wobei die Indizes i und j für die Messung in j -Richtung nach Polung in i -Richtung stehen.

Bei der Umkehrung des direkten piezoelektrischen Effekts, spricht man vom *inversen piezoelektrischen Effekt*. Dieser Effekt beschreibt den Zusammenhang zwischen einer elektrisch induzierten Belastung und einer geometrischen Deformation der Elementarzelle. Dabei werden die Dipole der Elementarzellen in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet und gleichzeitig ihre Ladungsschwerpunkte gegeneinander verschoben. In diesem Fall wird der lineare Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld E_i [V/m] und der Dehnung S_j [N/m²] ebenfalls durch dieselbe Piezokonstante d'_{ij} [m/V] beschrieben [9]:

$$S_j = d'_{ij} \cdot E_i \quad \text{Gleichung 1-2}$$

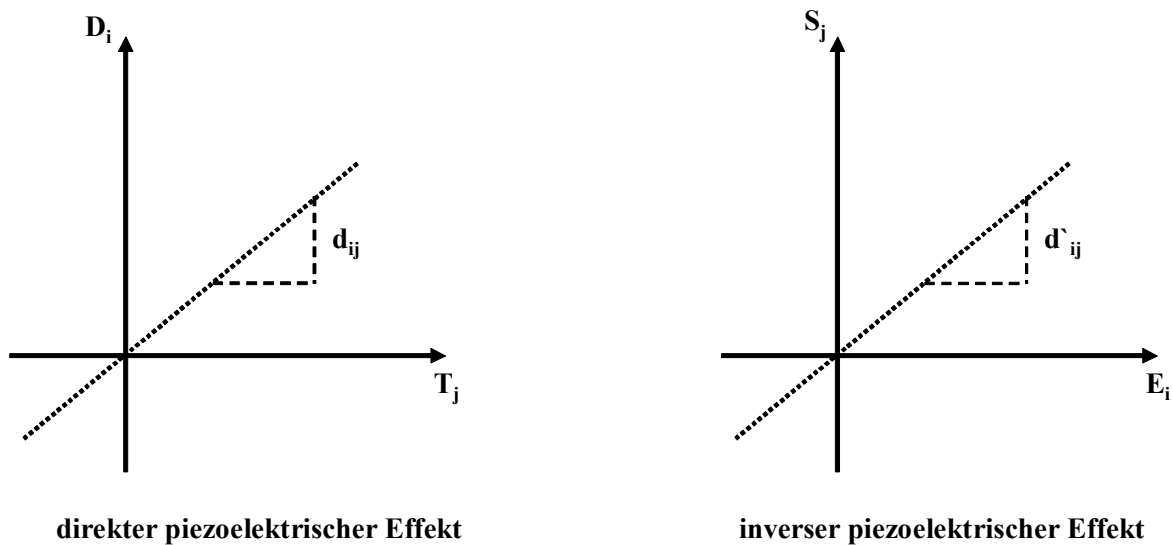


Abbildung 1-2: Linearer direkter und inverser piezoelektrischer Effekt

Zur Beschreibung der Piezoaktivität eines Materials wird häufig die d_{33} -Konstante angegeben. Zur Ermittlung dieser Konstante wird ein elektrisches Feld in Polarisationsrichtung angelegt und die Auslenkung in gleicher Richtung gemessen. Typische d_{33} -Werte für Materialien, die in Piezoaktoren eingesetzt werden, liegen zwischen 250-500 pm/V. Das in dieser Arbeit verwendete PZT-Referenzmaterial PIC 151 hat einen d_{33} -Wert von 450 pm/V.

Die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_{ij} wird ebenfalls als Maß für Piezoaktivität verwendet. Die elektrische Verschiebung D_i [C/m²] (Verschiebungsdichte) in einem dielektrischen (nichtleitendem) Material wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$D_i = \epsilon_{ij} \cdot E_j \quad \text{Gleichung 1-3}$$

wobei ϵ_{ij} [F/m] die Permittivität (Dielektrizitätskonstante) und E_j [V/m] das angelegte elektrische Feld ist.

Die Permittivität ϵ_{ij} ist das Produkt aus der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{rij} (Permittivitätszahl) und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}/(\text{Vm})$):

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{rij}$$

Gleichung 1-4

Die relative Dielektrizitätskonstante (ϵ_{33}/ϵ_0) von z.B. BaTiO₃ hat einen Wert von 168 [10].

Bei manchen kristallinen Substanzen sind die Schwerpunkte der negativen und der positiven Ladungen auch in Abwesenheit von elektrischen Feldern oder mechanischer Belastung nicht deckungsgleich, so dass diese Materialien permanent elektrisch polarisiert sind. Von den 20 piezoelektrischen Kristallklassen trifft dies auf die 10 zu, die nur eine polare Achse besitzen. Dieses permanente Dipolmoment ist temperaturabhängig, die Kristalle sind *pyroelektrisch*. Da alle piezoelektrischen Keramiken mit Ausnahme von Quarz pyroelektrisch sind, können Pyroelektrika als eine Art Untergruppe der Piezoelektrika angesehen werden. Ein Spezialfall der Pyroelektrizität ist die Ferroelektrizität: sie tritt dann auf, wenn die Polarisierung durch ein elektrisches Feld umgekehrt werden kann [8]. Ferroelektrische Kristalle sind immer pyroelektrisch.

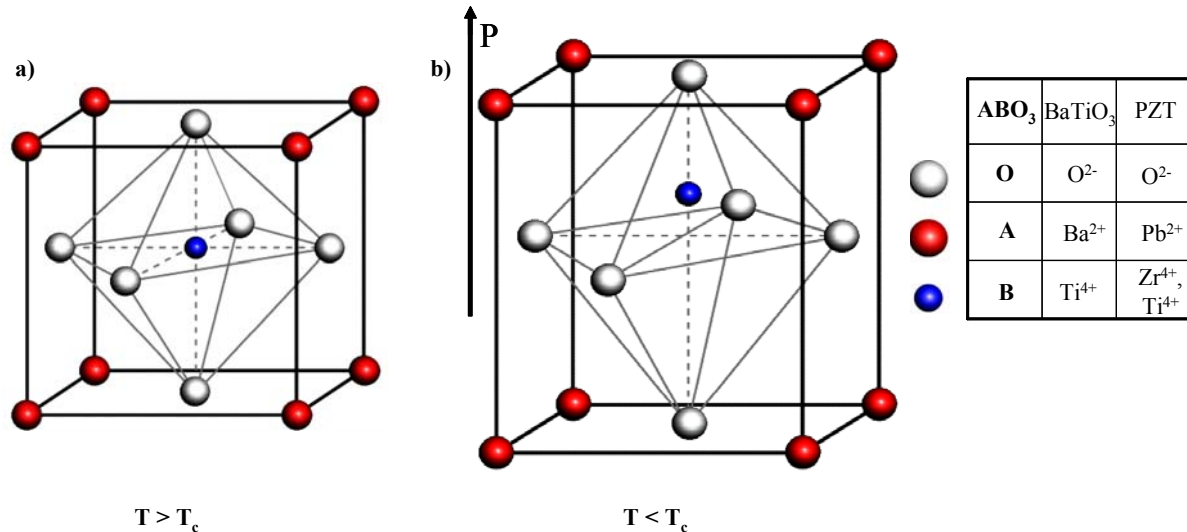


Abbildung 1-3: Elementarzelle des Perowskits: a) oberhalb der CURIE-Temperatur $T > T_c$ und b) unterhalb der CURIE-Temperatur $T < T_c$

Von besonderer Bedeutung unter den ferroelektrischen Materialien sind oxidische Strukturen, die ein großes Forschungsgebiet darstellen. Abbildung 1-3 zeigt die Elementarzelle der allgemeinen Zusammensetzung ABO₃ mit der vom Mineral Perowskit (CaTiO₃) abgeleiteten Perowskitstruktur, die sehr häufig bei Ferroelektrika auftritt.

Viele technisch wichtige ferroelektrische Keramiken wie Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) und Barium-Titanat (BaTiO_3) besitzen eine solche Perowskitstruktur. In Abbildung 1-3 a) ist die Elementarzelle der kubischen, nicht piezoelektrischen Struktur zu sehen, in der das B^{4+} -Ion im Zentrum eines Würfels sitzt und oktaedrisch von 6 O^{2-} -Ionen umgeben ist. Die A^{2+} -Ionen befinden sich in den 8 Würfecken. Diese paraelektrische Struktur geht beim Abkühlen unter eine bestimmte Temperatur, die so genannte CURIE-Temperatur T_c , in die ferroelektrische tetragonale Struktur über. Dabei verschieben sich, wie in Abbildung 1-3 b) durch den Pfeil schematisch angedeutet, die positiv geladenen Metallatome relativ zu den negativ geladenen Sauerstoffatomen in $[001]$ -Richtung, d. h. entlang der in Pfeilrichtung weisenden c-Achse. Das zentrale B^{4+} -Ion wird dabei aus der Raummitte verschoben. Durch die Verschiebung von Ladungen entsteht parallel zur Verschiebungsrichtung ein permanentes Dipolmoment, das zwei mögliche, sich um 180° unterscheidende Richtungen hat. Ferroelektrisches Verhalten ist also nicht nur durch das Auftreten einer spontanen Polarisierung gekennzeichnet, auch die Umkehrbarkeit dieser Polarisierung mittels eines äußeren elektrischen Feldes muss gewährleistet sein [8, 9, 11].

Zwischen den Dipolen eines ferroelektrischen Kristalls besteht eine Wechselwirkung, die in kleinen Bereichen eine Parallelstellung der Dipolmomente zueinander bewirkt. Eine großräumige Ausrichtung aller Dipolmomente über den ganzen Kristall würde zu viel Energie erfordern, so dass sich die Polarisierung in einzelne Domänen aufspaltet. Eine Domäne ist ein Raumgebiet, in dem sämtliche Dipole die gleiche Polarisationsrichtung haben. Die einzelnen Domänen sind voneinander durch nur wenige Nanometer dünne Wände, die so genannten Domänenwände, getrennt, innerhalb derer die Polarisierung ihre Richtung ändert.

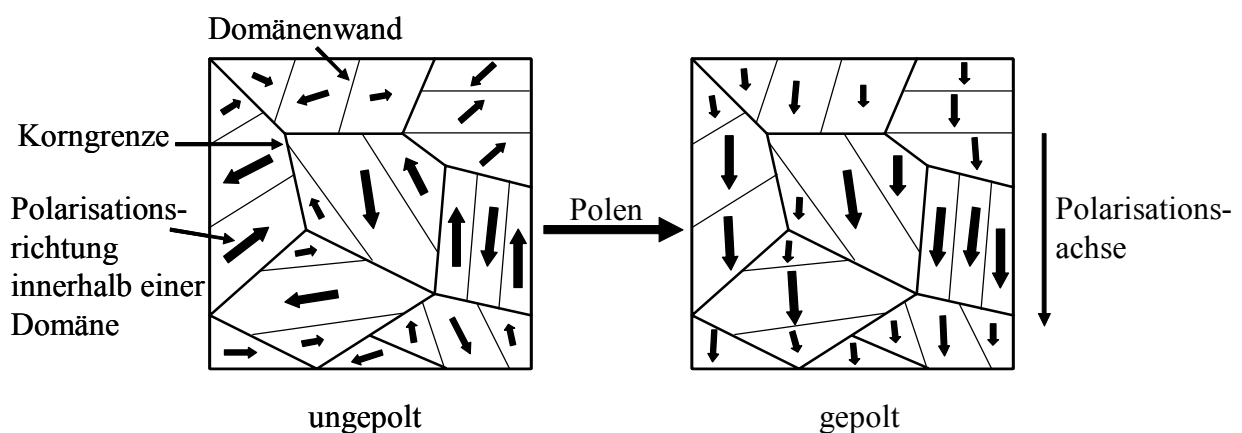


Abbildung 1-4: Schematische Darstellung elektrischer Dipolmomente in Domänen vor und nach der Polarisierung

Polykristalline Materialien sind makroskopisch isotrop, d.h. die Orientierungen der spontanen Polarisationsrichtungen in den Domänen sind statistisch nahezu gleichverteilt. Das hat zur Folge, dass das Material makroskopisch keine piezoelektrischen Eigenschaften zeigt. Diese können aber dem Material mittels eines Vorgangs, den man als Polen bezeichnet, induziert werden. Durch das Polen erfolgt eine Umorientierung bzw. ein Umklappen aller Domänen in eine bestimmte Richtung (siehe Abbildung 1-4).

Beim Polvorgang wird bei erhöhter Temperatur (allerdings unterhalb von T_c) ein elektrisches Feld angelegt. Dadurch orientieren sich die Domänen in Richtung des angelegten elektrischen Feldes und ihre Polarisation wird weitgehend in Feldrichtung gedreht. Die Polarisation in Richtung des E-Feldes erfolgt nicht vollständig, da sie auch von der Einkristallrichtung abhängt. Bei der Ausrichtung in Feldrichtung werden die einzelnen Kristalle verzerrt, was sich durch eine makroskopische Längenzunahme des Körpers bemerkbar macht. Die beim Polen aufgebaute Polarisation bleibt auch nach dem Abschalten des Feldes weitgehend erhalten, man spricht von einer remanenten Polarisation.

1.1.2 Piezokeramische Bauteile

Es existiert eine Reihe von technischen Anwendungen, bei denen sowohl der direkte als auch der inverse piezoelektrische Effekt genutzt wird.

Bei Anwendungen, die sich den direkten piezoelektrischen Effekt, d.h. das Auftreten elektrischer Ladung unter mechanischem Druck, zu Nutze machen, unterscheidet man zwischen Einsatzgebieten, die eine große elektrische Energie benötigen, wie im Falle von Generatoren, und z.B. Sensoranwendungen, bei denen bereits schwache elektrische Impulse ausreichen. Sensoren erfassen eine Kraft bzw. einen Druck mit allen daraus abgeleiteten Größen wie Vibration oder Beschleunigung. Dabei reicht der Messbereich von empfindlichen Mikrofonen über Tonabnehmer für elektrische Musikgeräte bis zu Beschleunigungssensoren, die das Mehrfache der Erdbeschleunigung erfassen können. Die bekannteste Anwendung von Piezogeneneratoren, die Druck als elektrische Ladung abgeben, ist die Hochspannungserzeugung in einem Feuerzeug.

Der inverse piezoelektrische Effekt wird hauptsächlich bei Aktoren eingesetzt. Piezoelektrische Aktoren sind Energiewandler, die elektrische in mechanische Energie umsetzen. Sie sind im Vergleich zu anderen Aktoren (Motoren, Magnete, hydraulische und pneumatische Kom-

ponenten) sehr schnell, präzise und über stufenlos regelbar hohe Kräfte aus. Daraus resultiert, dass dieses Anwendungsgebiet zu einem der wichtigsten für piezokeramische Bauteile zählt. Typische Beispiele für Piezoaktoren sind Präzisions-Stellregler, wie sie zum Beispiel bei der Produktion von Halbleiter-Chips, in Autofocus-Einrichtungen von Kameras, in Rasterkraftmikroskopen oder in Druckköpfen von Tintenstrahldruckern zu finden sind. Auch in Schaltventilen, kleinen Vibrationsmotoren, bei der Ultraschall-Erzeugung oder in Zerstäubern werden piezokeramische Aktoren eingesetzt. Ein weiteres Hauptanwendungsgebiet für piezokeramische Bauteile sind Einspritzdüsen von modernen Motoren.

Zu Beginn des Einsatzes von piezokeramischen Bauelementen wurden monolithische keramische Volumenmaterialien genutzt. Diese wurden auf beiden Seiten mit Elektroden versehen und anschließend durch Polen aktiviert. Typische Formen dieser Piezokeramiken waren Quader, Platten, runde Scheiben und Ringe. Die Abmessungen dieser Formen waren meist mehrere Millimeter bis Zentimeter, was zur Folge hatte, dass für den Betrieb als Aktoren sehr hohe Spannungen (mehrere kV pro mm) benötigt wurden. Eine Verbesserung brachte die Einführung der Stapelaktoren, bei denen mehrere 100 µm dünne Piezoscheiben aufeinander gestapelt werden, so dass sich die Verschiebungen bei Parallelschaltung addieren. Bei n gestapelten Scheiben sinkt die erforderliche Spannung im Vergleich zu einem monolithischen Aktor gleicher Dicke auf $1/n$, die Kapazität steigt um den Faktor n^2 [9]. Eine weitere neue Bauform sind Vielschicht-Aktoren, bei denen eine abwechselnde Folge von Piezokeramik- und Elektroden-schichten zu einem Block gesintert werden. In diesem so genannten „*Ceramic Multilayer Actuator*“ (CMA) können, verglichen mit monolithischen Keramiken, deutlich höhere Feldstärken bei geringeren Spannungen erzielt werden. Zudem ist die Gefahr eines elektrischen Durchschlags ebenfalls stark reduziert. So genannte „*Smart Materials*“ erlauben die kombinierte Nutzung des direkten und des indirekten Piezoeffekts in einem Bauelement. Dabei wird ein Teil des Materials als Sensor und ein anderer Teil als Aktor eingesetzt. Der Sensorteil ist hierbei den gleichen Kräften ausgesetzt wie der Aktorteil und gibt somit ein Signal ab, das als Rückkopplung auf die Aktorsteuerung wirkt. Dadurch wird das Aktorverhalten verbessert und das Material ermöglicht ein intelligentes System, das sich selbst optimiert. Diese mikrosystemtechnischen Werkstoffe werden auch als „*Macro Fiber Composites*“ oder kurz MFCs bezeichnet [12, 13].

Ferroelektrische Materialien wurden in letzter Zeit aufgrund ihrer unterhalb der CURIE-Temperatur stabilen, um 180° drehbaren Polarisation auch für die Nutzung als elektronische

Datenspeicher in Form von so genannten „*Non-Volatile Random Access Memories*“ (NVRAM) [14] und „*Dynamic Access Memories*“ (DRAM) [15] interessant. Für diese Anwendungen werden dünne, mikrostrukturierte PZT-Schichten genutzt, die sich aufgrund ihrer in zwei Richtungen möglichen, leicht umkehrbaren Polarisation, die über Jahrzehnte stabil ist, hervorragend als Material für binäre Datenspeicher eignen.

1.2 Kombinatorische Chemie

Eigenschaften von modernen Materialien hängen immer von einer Vielzahl von verschiedenen Parametern ab. Aufgrund der Komplexität dieses Problems ist es daher sehr schwer vorauszusagen, welche chemische Zusammensetzung die gewünschte Aktivität zeigt. Daraus resultiert, dass die Entwicklung neuer funktioneller Materialien über den herkömmlichen Weg mit einer Vielzahl von Einzelexperimenten oft sehr beschwerlich ist. Abgesehen von den erheblichen Material- und Personalkosten, die durch die große Anzahl von Einzelexperimenten verursacht werden, ist deren Durchführung zudem auch sehr zeitintensiv. Hierbei können kombinatorische Strategien, die in der pharmazeutischen Industrie zur Entwicklung von Medikamenten [16, 17] seit Ende der siebziger Jahre eingesetzt werden, Abhilfe schaffen. Aufgrund der mittlerweile anerkannten Wettbewerbsvorteile werden kombinatorischen Verfahren inzwischen auch bei der Entwicklung von neuen funktionellen Materialien eingesetzt. So führte beispielsweise HANAK das „*Multiple Sample Concept*“ ein, das die Herstellung und schnelle Testung von Materialien ermöglicht [18, 19]. Diese Arbeiten lieferten zahlreiche neue Produkte und führten auch zu einer großen Anzahl von Patenten und Veröffentlichungen. Der Einsatz kombinatorischer Strategien erhöhte auch die Produktivität der Suche beispielsweise nach neuen Katalysatoren [20-24], leitfähigen Polymeren [23, 25], Fluoreszenzfarbstoffen [26], Flüssigkristallen [27], oder quellenden Farben [28]. In den letzten Jahren haben immer mehr Unternehmen, wie z.B. Bayer, BASF, Siemens, Bosch, GE usw., das Potenzial der kombinatorischen Arbeitsprinzipien erkannt und nutzen dieses immer mehr in Forschung und Entwicklung. Darüber hinaus kam es auch zu mehreren Gründungen von Firmen, wie Symyx Technologies, hte-AG oder Bosch Lab Systems, die sich auf die Entwicklung neuer Hochdurchsatztechnologien spezialisiert haben und diese dem Endverbraucher maßgeschneidert anbieten.

Der Ausdruck *Kombinatorische Chemie* wurde zunächst verwendet, um das Arbeitsgebiet der Chemie zu beschreiben, indem durch Kombination der Materialzusammensetzung eine hohe Diversität erzeugt wird. Synonym wird in diesem Zusammenhang oft der Begriff Hochdurch-

satzverfahren (engl. High-Throughput-Verfahren, HT) verwendet, der die parallele Synthese und Untersuchung verschiedener komplexer Verbindungen umfasst. Im Allgemeinen wird ein experimenteller Prozess, bei dem der Durchsatz gegenüber einem konventionellen Experiment erhöht wird, als Hochdurchsatzverfahren bezeichnet. Mit Hilfe der Kombinatorik und Hochdurchsatzverfahren lassen sich umfangreiche Sammlungen verschiedener chemischer Verbindungen, die als Bibliotheken bezeichnet werden, in relativ kurzer Zeit herstellen. Diese Materialbibliotheken können anschließend im so genannten „*Primary Screening*“ nach den gewünschten Eigenschaften durchsucht werden. Voraussetzung ist eine starke Miniaturisierung der Proben und eine Messmethode, die in der Lage ist, automatisiert und in möglichst kurzer Zeit die Bibliothek zu untersuchen.

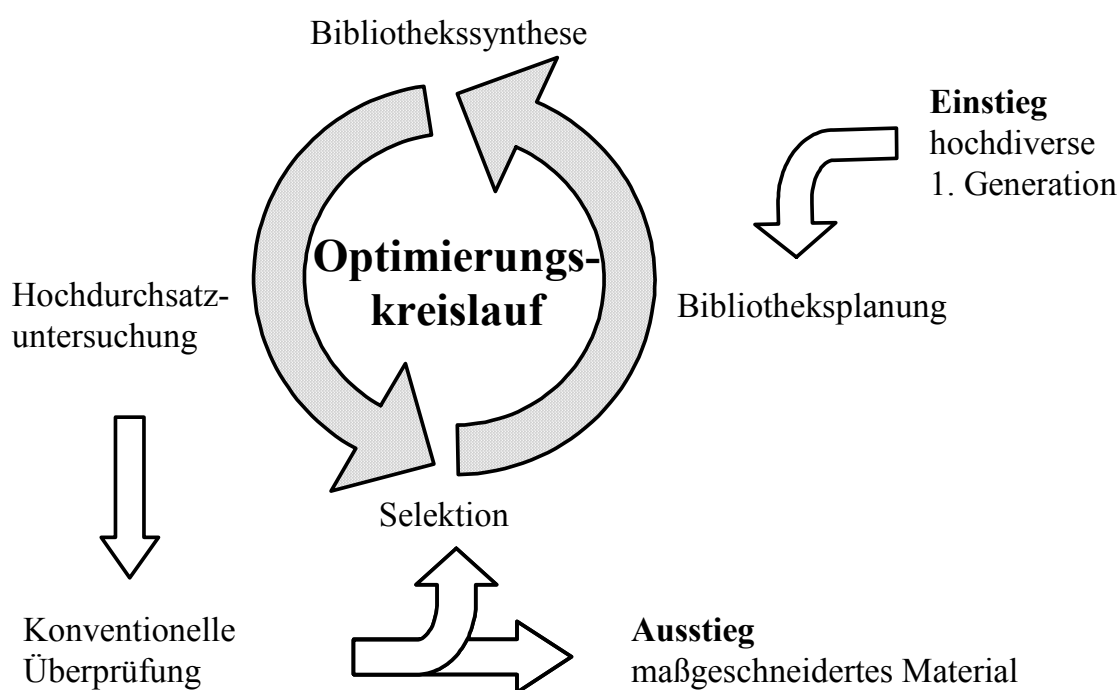


Abbildung 1-5: Kombinatorischer Entwicklungsprozess

Im „*Primary Screening*“ steht der Probendurchsatz im Vordergrund. Die Messgenauigkeit wird meist auf ein Mindestmaß reduziert. Im nächsten Schritt, dem so genannten „*Secondary Screening*“ wird der Probendurchsatz zugunsten der Messgenauigkeit und realistischer Bedingungen reduziert. Jetzt erfolgt die Optimierung der zuvor als geeignet befundenen Leitstrukturen („*Lead Optimization*“). Dieser Entdeckungs- und Optimierungsprozess führt dann letztlich schneller und kostengünstiger ans Ziel. So hat PERSIDIS [29] eine ökonomische Analyse zur Medikamentenentwicklung veröffentlicht, aus der eine eindeutige Kostenersparnis durch eine kombinatorische Verfahrensweise hervorgeht.

1.2.1 Syntheseplanung in der Hochdurchsatzforschung

Entscheidend für die speziellen Eigenschaften von funktionellen Materialien ist ihre Zusammensetzung. Allein durch Variation der Elemente führt dies bei 75 zugänglichen chemischen Elementen bereits zu einer sehr großen Anzahl von Verbindungen [30]. Hinzu kommt noch, dass nicht nur die Zusammensetzung eine große Rolle für die Funktionalität von Materialien spielt, sondern, dass diese auch durch Parameter wie Kristallinität oder Oxidationszustand der Elemente stark beeinflusst wird. Diese Parameter wiederum werden unter anderem von der Art der Synthese, Kalzinierungstemperatur und –zeit bestimmt, so dass ein multidimensionaler Raum an Variablen entsteht. Obwohl es mittlerweile zahlreiche automatisierte Synthese-, Test- und Auswerteverfahren gibt, die den Probendurchsatz in einer Hochdurchsatzuntersuchung gegenüber den konventionellen Einzelexperimenten drastisch erhöhen, ist es noch nicht möglich, diesen nahezu unüberschaubaren Parameterraum zu kontrollieren. Daher ist eine strategische, planerische Vorgehensweise unerlässlich. Im Laufe der Zeit wurden unterschiedliche Vorgehensweisen entwickelt, um die Suche nach neuen Materialien möglichst effizient zu gestalten. Als wichtigste Methoden sind hier evolutionäre Strategien [31-33], genetische Algorithmen [34, 35] sowie die faktorielle Versuchsplanung [36, 37] zu nennen. Auch eine Kombination dieser unterschiedlichen Strategien wurde bereits verwendet [38, 39].

Evolutionäre Strategien sind Optimierungsverfahren, die die biologische Evolution zum Vorbild haben. Der hierbei durchgeführte Suchprozess lässt sich auf drei biologische Prinzipien zurückführen: Mutation, Rekombination und Selektion. Die Mutation ist ein ungerichteter Prozess, dessen Sinn einzig in der Erzeugung von Alternativen und Varianten liegt. Aus der Sicht der Optimierungstheorie kommt der Mutation die Aufgabe zu, lokale Optima zu überwinden. Im Gegensatz zur Mutation, erfolgt die Rekombination nicht willkürlich. Hier werden die erhaltenen Informationen, die zum gewünschten Ziel führen, neu kombiniert. Die anschließende Selektion gibt schließlich die Suchrichtung vor. Bei genetischen Algorithmen handelt es sich um Algorithmen, die auch nicht analytisch lösbare Probleme behandeln können, indem sie wiederholt verschiedene Lösungsvorschläge generieren. Diese Lösungsansätze werden verändert und miteinander kombiniert und einer Auslese unterzogen, so dass sie den gestellten Anforderungen immer besser entsprechen. Da Versuche zeitintensiv sind und Kosten verursachen, ist das Ziel der faktoriellen Versuchsplanung die Anzahl an Einzelexperimenten planmäßig zu minimieren. So ist es oft sinnvoll, während eines Versuches nicht nur einen Parameter (Faktor), durch den die gewünschte Zielgröße beeinflusst wird, zu ändern, sondern alle relevanten Faktoren gleichzeitig zu variieren.

1.2.2 Einsatz kombinatorischer Methoden zur Präparation und Untersuchung dünner Filme

Die kombinatorische Chemie wird bereits sehr erfolgreich bei der Synthese, Applikation und Untersuchung dünner Filme eingesetzt. Die erste experimentelle Herausforderung bei Schicht-bibliotheken besteht in der effizienten Synthese und dem Auftragen von möglichst vielen gleichmäßigen Schichten auf kleinstem Raum. Speziell zu Polymerbeschichtungen finden sich in der Literatur zahlreiche Anwendungsverfahren.

Bei der BASF verwendet man eine selbst entwickelte Synthese-Hardware für organische Schichten. Diese Apparatur besteht aus einer Dosier- und einer Mischeinheit sowie einer Vorrichtung zur Beschichtung [40, 41]. Je nach Viskosität der Lösungen können drei Arten von Dosiersystemen eingesetzt werden. Es stehen 16 parallele Rührvorrichtungen zur Verfügung, deren Rührbedingungen ebenfalls den Anforderungen der Synthese angepasst werden können. Zum Auftragen der Filme wird ein automatisiertes Rakel-Verfahren (engl. Doctor Blade) benutzt. Die Untersuchung der mechanischen Filmeigenschaften, wie Härte und Elastizität, erfolgt durch automatisierte Micro-Indentation-Experimente. Für die Evaluierung von Glanz und Transparenz der Filme werden spezielle Bildgebungsverfahren verwendet. Durch diese Arbeitsweise ist das Aufbringen von Schichten in kontrollierter und reproduzierbarer Weise möglich. Allerdings ist das Verfahren aufgrund der Probengröße, die für eine Untersuchung erforderlich ist, bezüglich Miniaturisierung beschränkt und daher der Durchsatz limitiert.

Durch automatisierte serielle elektromechanische Abscheidung fertigen MCFARLAND und seine Mitarbeiter Dünnfilm-Bibliotheken an, um bessere Materialien für die elektrochemische Wasserstoff-Produktion zu finden [42]. Das ebenfalls von Ihnen entwickelte photoelektrische Hochdurchsatz-Screening umfasst die Messung der Flachbandspannung, des vorspannungs-induzierten Photostroms sowie des Aktivitätsspektrums.

CHISHOLM et al. berichten von einem bei General Electric (GE) verwendetem kombinatorischen Verfahren für die Entwicklung neuer durchsichtiger Schutzschichten für Kunststoffe als Trägermaterialien [43] [44]. Die Herstellung der Schichtmaterialien wird mit einem kommerziell erhältlichen Pipettierroboter durchgeführt. Dieser bringt typischerweise 10-40 µl der Beschichtungslösung in eine Kunststoffvorlage mit 48 Vertiefungen ein. Anschließend wird mit Hilfe eines speziell angefertigten Apparats die Flüssigkeit innerhalb der Vertiefung ausgebreitet und das Lösemittel verdampft [45]. Das Aushärten der Schichten erfolgt unter UV-

Strahlung oder bei erhöhten Temperaturen. Mit diesem Verfahren können 100 bis 200 Filme pro Tag präpariert werden. Um den optischen Glanz der Beschichtungen zu bestimmen, wird eine Hochdurchsatzmethode basierend auf einer faseroptischen Messsonde eingesetzt. Der Messfühler wird automatisch über der jeweiligen Schicht positioniert, die Oberfläche der Probe mit der Fasersonde über eine Lichtquelle angestrahlt. Das gestreute Licht wird ebenfalls wieder in die Faser eingekoppelt und gelangt so zum Detektor. Die Intensität des zurück gestreuten Lichts wird gemessen und von einer angeschlossenen Computersoftware ausgewertet. Es können 48 Beschichtungen in 3 Minuten untersucht werden. Die daraus resultierenden Messergebnisse zeigten gute Übereinstimmung mit den konventionell durchgeführten Trübungs-Messungen.

Bei Bayer haben die Mitarbeiter um BACH und WICKS ebenfalls ein Hochdurchsatz-Verfahren für die Untersuchung von Beschichtungen entwickelt [46-48]. Sie studierten Kinetiken für die Aushärtung von verschiedenen Polymersystemen, um neue Katalysatoren zum Entlocken von Isocyanaten in Polyisocyanat-Acrylat-Duroplasten zu finden. Zunächst wird eine bekannte Menge eines nicht-reaktiven Farbstoffes in die Beschichtungsmischung gegeben. Danach wird der Film unter genau definierten Bedingungen ausgehärtet. Anschließend lässt man ein organisches Lösungsmittel in einem festgelegten Zeitintervall auf den ausgehärteten Film einwirken, um aus diesem den Farbstoff zu extrahieren. Die Farbstoffkonzentration gibt dann eine Aussage über den Grad der Vernetzung im Polymer wieder.

KOINUMA und Mitarbeiter stellten mittels eines kombinatorischen Molekularstrahl-Epitaxie-Systems (engl. Molecular Beam Epitaxy, MBE) organische Dünnschichten her [49]. Die von Ihnen vorgestellte Methode ist sehr gut geeignet, um die Herstellung organischer Filme schnell und effektiv zu optimieren und um den Mechanismus des organischen Filmwachstums zu untersuchen.

Auch in Bezug auf anorganische Beschichtungen gibt es eine große Anzahl Hochdurchsatzverfahren für die Synthese und Testung.

So wurden z.B. zur Entdeckung und Optimierung neuer dielektrischer ($Zr_{0,2}Sr_{0,2}Ti_{0,6}O_2$) [50] und magnetischer (Co-dotiertes TiO_2) Materialien [51] bereits Hochdurchsatz-Techniken angewandt.

BENDERSKY und TAKEUCHI entwickelten ein gepulstes Laser-Abscheidesystem (engl. Pulsed Laser Depositon, PLD), um oxidische Bibliotheken herzustellen, die schrittweise in ihrer Zusammensetzung variieren [52]. Der Aufbau ist mit einer flexiblen, zweidimensionalen, übergreifenden Blende und einem rotierbaren Heizer ausgestattet. Zu ihren Testsystemen zählten $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$, ZnO-MgO und $\text{LaMnO}_3\text{-CaMnO}_3$. Die erhaltenen Bibliotheken wurden anschließend mittels Elektronen-Energiedispersiver Spektroskopie (engl. Electron Energy-Dispersive Spectroscopy, EDS), Röntgen-Diffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction, XRD) und Transmissionselektronen-Mikroskopie (engl. Transmission Electron Microscopy, TEM) untersucht.

Die kombinatorische Herstellung und Untersuchung von magnetischen Mehrschichten-Filmen wurde von LUDWIG durchgeführt [53]. $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ -Multilayer-Schichten wurden mit Hilfe eines automatisierten Magnetron-Sputter-Prozesses auf einen Wafer aufgebracht. Dazu wurden eine Maske und eine spezielle Sputter-Routine verwendet. Zum Schluss wurden die magnetischen Eigenschaften der Filme analysiert.

WESSLER et al. entwickelten ein kombinatorisches Verfahren zur Synthese und Untersuchung von Dünnschicht-Bibliotheken, um effizientere Mikrowellen-Dielektrika zu finden [54]. Zur Herstellung der Bibliotheken wird ein spezieller vorstrukturierter Wafer eingesetzt. Die Charakterisierung der Filme erfolgte mit Röntgen-Diffraktometrie-Messungen und Rastermikrowellen-Mikroskopie (engl. Scanning Probe Microwave Microscopy).

CREMER und NEUSCHÜTZ von der Bayer AG beschrieben ein Hochdurchsatzverfahren um metastabile, harte Mehrkomponenten-Beschichtungen zu optimieren [55]. Unterschiedliche Zusammensetzungen der Materialsysteme Ti-Al-Hf-N und Ti-Al-Si-N wurden durch Magnetron-Sputtern hergestellt. Anschließend wurden die Schichten voll automatisiert mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Zusätzlich wurden die Schichten auf ihre Resistenz gegen Oxidation getestet.

1.3 Präparation dünner Mischoxid-Filme über den Sol-Gel-Prozess

In der Literatur findet man zahlreiche Beschichtungsverfahren, mit denen Filme synthetisiert werden können. Bei der Herstellung von funktionskeramischen Dünnschichten unterscheidet

man zwischen physikalischen und chemischen Verfahren, bei denen die Schichtabscheidung entweder über die Gasphase oder aus einer flüssigen Phase erfolgt.

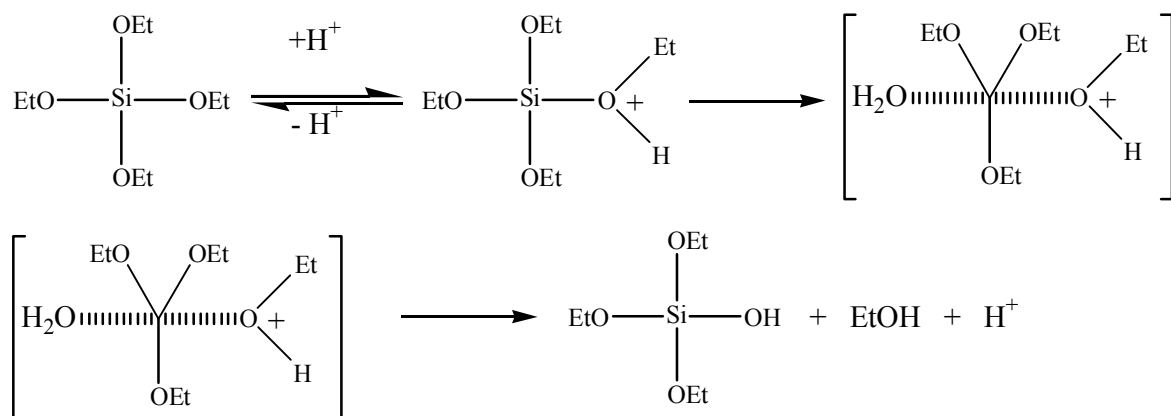
Bei den chemischen Gasphasenverfahren (engl. Chemical Vapor Desposition, CVD) [8, 18, 56-59] werden sogenannte Vorstufen-Verbindungen verdampft und am Substrat zersetzt, wobei sich eine Oxidschicht auf der Oberfläche niederschlägt. Sind die verwendeten Verbindungen metallorganische Vorstufen, spricht man von metallorganischer chemischer Vakuum-Abscheidung (engl. Metallorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD [60-62]).

Von den physikalischen Gasphasenreaktionen (engl. Physical Vapor Deposition, PVD) gibt es zahlreiche Varianten. Ihre Gemeinsamkeit besteht darin, dass entweder die Metalle oder die Metalloxide verdampft und (ggf. unter Wechselwirkung mit einem Gas) auf dem Substrat abgeschieden werden. 1964 veröffentlichten FEUERSANGER et al. [63] die Herstellung von BaTiO_3 auf Pt-Rh-Substraten durch Elektronenstrahlverdampfung (engl. Electron Beam Evaporation). Ebenfalls durch Elektronenstrahlverdampfung wurden von MAIER et al. [64, 65] mikroporöse Siliziumdioxidfilme mit enger Porenradienverteilung hergestellt. Diverse Sputter-Methoden wie RF- [66], Plasma- oder Ionenstrahl-Sputtern fanden ebenfalls Anwendung in der Film-Herstellung. Ein weiteres weit verbreitetes Verfahren zur Schichtherstellung, das auch bei der Erzeugung von PZT-Filmen eingesetzt wurde, ist die gepulste Laserabscheidung (engl. Pulsed Laser Deposition, PLD) [67-69].

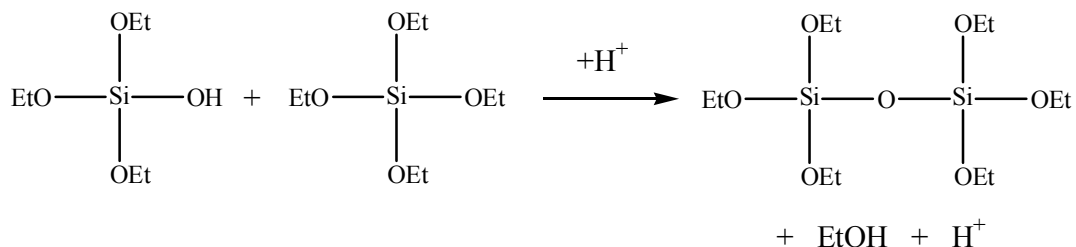
Diese genannten Verfahren benötigen alle eine aufwendige Schutzgas- oder Vakuumtechnik und einen erheblichen apparativen Aufwand zur Überführung der Ausgangsmaterialien in die Gasphase (z.B. Sputtern, Laserablation, Elektronenstrahl). Daraus resultieren lange Vorbereitungszeiten und hohe Kosten für die Beschichtung. Zudem ist das großflächige Aufbringen von Schichten mit diesen Methoden nicht möglich. Andere Prozesse wie Fällungs- und Imprägnierungsverfahren erlauben nicht die Erzeugung beliebiger chemischer Zusammensetzungen. In dieser Hinsicht hat sich das Sol-Gel-Verfahren [70] als wesentlich flexibler bewährt. Insbesondere die Herstellung von keramischen Dünnschichten aus Solen bietet eine Reihe von technologischen Vorteilen. Zum einen können komplizierte Stöchiometrien unter Erhaltung der homogenen Verteilung der Einzelkomponenten eingestellt werden, und zum anderen ist deren Verarbeitung durch technisch einfache Beschichtungsverfahren möglich. Auch großflächige Beschichtungen lassen sich beispielsweise durch Tauchverfahren herstellen. Zudem werden, um die Schichten zu verdichten, vergleichsweise niedrige Prozesstempe-

raturen benötigt. Das Sol-Gel-Verfahren ist eine chemische Synthesemethode zur Herstellung von anorganischen Feststoffen und Schichten [71]. Zunächst wird eine Metallvorstufe durch eine Hydrolysereaktion und anschließende Kondensation in ein Sol überführt [70, 71]. Ein Sol ist eine kolloidale Dispersion fester Teilchen, die eine Größe von 1 bis 100nm haben und in einer Flüssigkeit verteilt sind. Die suspendierten Partikel besitzen aufgrund ihrer Größe weder reine Moleküleigenschaften noch die reinen Eigenschaften diskreter Partikel. Durch fortschreitende Kondensation entsteht aus dem Sol ein Gel, dabei findet eine Vernetzung der kolloidalen Teilchen zu Makromolekülen statt, die sich zu einem amorphen, dreidimensionalen, polymeren Netzwerk mit eingelagerter Flüssigkeit zusammenschließen [70, 71]. Die Viskosität steigt dadurch an. Bei Entfernung der flüssigen Phase schrumpft das Gel und bildet dadurch ein Xerogel. Eine anschließende thermische Behandlung führt durch die Verdrängung sämtlicher organischer Komponenten dann zum Metalloxid. Der Beginn des Sol-Gel-Prozesses ist in Abbildung 1-6 schematisch skizziert.

1. Hydrolyse



2. Kondensation



3. Polykondensation



Abbildung 1-6: Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses anhand von Tetraethoxysilan

Obwohl das Vorhandensein von Wasser ausreicht, um den Sol-Gel-Prozess zu starten, wird die Synthese in den meisten Fällen katalytisch durchgeführt. Hierbei unterscheidet man den basisch, den sauer und den durch Fluoridionen katalysierten Sol-Gel-Prozess.

In Abbildung 1-6 ist der Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses anhand von Tetraethoxysilan dargestellt. Die Hydrolyse des Alkoxids wird durch eine Protonierung der Alkoxygruppe und anschließendem Angriff durch das Wasser-Molekül gestartet. Im nächsten Schritt erfolgt die Deprotonierung zusammen mit der Abspaltung von Ethanol unter Entstehung des Hydroxids [72]. Bei der folgenden Kondensationsreaktion wird ebenfalls protonen-katalysiert ein Ethanol-Molekül abgespalten.

Die Anwesenheit der Protonen beim sauer katalysierten Mechanismus führt zu einer Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit [72]. Als Folge der bevorzugt auftretenden terminal ablaufenden Polykondensation werden bevorzugt lange, lineare Ketten gebildet, die erst später zu einem dreidimensionalen Netzwerk polymerisieren. Daher bilden sich unter diesen sauren Bedingungen Mikroporen mit großer Oberfläche [73].

Dagegen wird beim basisch katalysierten Sol-Gel-Prozess die Kondensationsgeschwindigkeit durch die Hydroxid-Ionen erhöht [72]. Das führt dazu, dass sich durch die Polymerisation sphärischer Partikel sehr frühzeitig ein Netzwerk bildet. Dieses Netzwerk verhindert, dass sich die Partikel weiter durchdringen können und hat zur Folge, dass Makro- und Mesoporen entstehen [73].

Der durch Fluoridionen katalysierte Sol-Gel-Prozess führt trotz der mechanistischen Ähnlichkeiten zum basenkatalysierten Prozess zu linearem Kettenwachstum mit paralleler Ausrichtung der Ketten [70, 73].

Mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens ist es möglich unter relativ moderaten Synthesebedingungen durch Kopolymerisation unterschiedlicher Metallvorstufen Mischoxide mit einer homogenen Elementverteilung herzustellen [74]. Hierbei ist die richtige Einstellung des pH-Wertes für die Bildung von Mischoxiden wichtig, denn nur unter sauren Bedingungen sind Mischoxide zugänglich. Die Protonierung findet hier bevorzugt am freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der Alkoxidgruppe statt. Daher werden alle Metallvorstufen gleichsam hydrolysiert. Im Gegensatz dazu erfolgt beim basisch katalysierten Sol-Gel-Prozess der Angriff des

Hydroxid-Ions immer am elektrophileren Zentralatom. Das hat zur Folge, dass es aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten bei verschiedenen Metallzentren zu unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten und somit zur Bildung der reinen Oxide kommt.

1.4 Charakterisierungsmethoden zur Abbildung ferroelektrischer Domänen

Zur Untersuchung ferroelektrischer Domänenstrukturen wurden zahlreiche Verfahren angewandt. Zunächst war es mit Hilfe der Lichtmikroskopie möglich Bilder von Domänen zu erstellen. Hierbei wurden zum einen an Dünnschliffen mittels Durchleuchtung mit polarisiertem Licht Kontrastbilder erzeugt [75, 76] oder Volumenmaterialien spezifisch geätzt, so dass die stationäre Domänenverteilung an der Oberfläche sichtbar gemacht wurde [75, 77, 78]. Da diese Untersuchungen nur an durchsichtigen oder geätzten Proben durchgeführt werden können, ist eine sehr aufwendige Probenpräparation erforderlich, bei der die Proben geschnitten, geschliffen und chemisch behandelt werden müssen. Zudem beträgt die Ortsauflösung des Lichtmikroskopie-Verfahrens bestenfalls einige Mikrometer. Später wurden alternative Methoden, wie die Raster- (REM) oder Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM), zur Charakterisierung der Domänen eingesetzt [79, 80]. Ein Vorteil dieser Methoden liegt in ihrer sehr hohen Auflösung im Nanometer-Bereich, allerdings kann diese Auflösung nur dann voll ausgenutzt werden, wenn für Elektronen durchlässige Proben zur Verfügung stehen. D.h. es können nur elektrisch leitfähige Proben eingesetzt werden oder nicht leitende Proben müssen vor der Messung mit einer elektrisch leitfähigen (Gold-)Schicht bedampft werden. Für nicht leitende Proben ist somit wieder eine intensive Probenpräparation Voraussetzung. Ein weiterer Nachteil ist die manchmal auftretende Oberflächenaufladung. Besonders bei der Transmissions-Elektronenmikroskopie gestaltet sich die Probenvorbereitung durch das Herausschneiden oder Schleifen von dünnen Plättchen aus piezokeramischen Volumenmaterialien als sehr aufwendig.

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) im Topographie-Modus wurde ebenfalls zur Abbildung von Domänen verwendet, allerdings ist es bei diesem Verfahren ebenfalls notwendig, die Probenoberfläche anzuätzen, um durch anisotropen Abtrag ein Bild der ferroelektrischen Domänen in der Oberflächentopographie zu erhalten [81]. Ein wesentlicher Vorteil der Piezomode-Technik, eines speziellen Rasterkraftmikroskopie-Verfahrens, liegt darin, dass sie die Domänenabbildung ohne vorherige Ätzung oder sonstige

Probenvorbereitung erlaubt. Dadurch wird die aktuelle Domänenstruktur abgebildet und nicht die, die beim Ätzen vorgelegen hat und sich möglicherweise geändert hat. Die Tatsache, dass keine Probenvorbehandlung benötigt wird, macht sie zudem attraktiv für den Einsatz als Hochdurchsatz-Screening-Methode für neue piezoelektrische Materialien.

1.5 Rasterkraftmikroskopie

Dieses Kapitel soll zunächst eine kurze Einführung in die Rasterkraftmikroskopie, ein Rastersondenmikroskopie-Verfahren (engl. Scanning Probe Microscopy, SPM), geben [82]. Danach werden die in dieser Arbeit verwendeten speziellen Rasterkraftmikroskopie-Verfahren zur Untersuchung der Piezoelektrizität von Oberflächen beschrieben.

In der Rasterkraftmikroskopie wird ein mikroskopisch kleiner, elastischer Federbalken mit einer scharfen Tastschärfe als Sensor eingesetzt. Dieser Sensor rastert über die Probenoberfläche. Der Spitzenradius bestimmt die Auflösung des Verfahrens. Die Auslenkung des Federbalkens wird optisch mit Hilfe eines Laserstrahls detektiert. Der Laserstrahl wird auf die Rückseite der Blattfeder fokussiert und von dort auf eine Photodiode reflektiert.

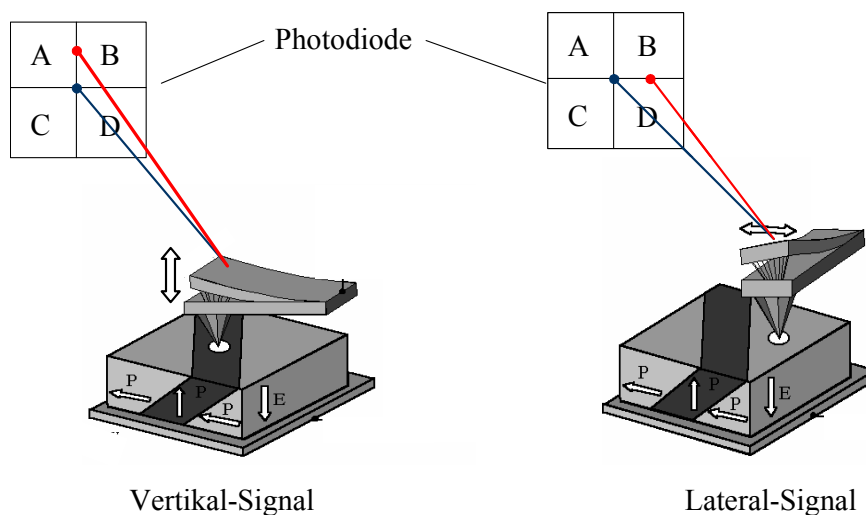


Abbildung 1-7: Messung der Auslenkung des Federbalkens bei der Rasterkraftmikroskopie

Die Photodiode ist positionsempfindlich und in vier separat auslesbare Quadranten unterteilt. Wirken keine Kräfte auf den Federbalken, so ist er unausgelenkt und der Laserstrahl wird in die Mitte des Detektors fokussiert. Rastert die Spitze über die Probenoberfläche, so erfährt die Blattfeder durch die Kraftwechselwirkung mit der Probe eine Auslenkung. Dadurch ändert sich der Reflexionswinkel des Laserstrahls und die Laserposition auf der Diode verschiebt sich.

Durch Vergleich der auf die einzelnen Quadranten einfallenden Intensitäten (A, B, C, D) wird die Position des einfallenden Laserstrahls ermittelt. Dabei ergeben sich die Horizontal- und Vertikalkomponente wie folgt:

$$\text{Vertikalkomponente} = (A+B)-(C+D) \quad \text{Gleichung 1-5}$$

$$\text{Horizontalkomponente} = (A+C)-(B+D) \quad \text{Gleichung 1-6}$$

Die Änderung der Horizontalkomponente ist auf eine Torsion (sog. Lateral-Signal) zurückzuführen und die Änderung der Vertikalkomponente auf eine Verbiegung (sog. Vertikal-Signal) des Federbalkens. Die laterale Verschiebung des Spots ist somit ein Maß für die Reibung zwischen Spitze und Probenoberfläche, wohingegen die vertikale Verbiegung des Balkens durch senkrecht zur Probenoberfläche wirkende Kräfte verursacht wird.

Um die Topographie einer Probe mittels der Rasterkraftmikroskopie abzubilden, gibt es verschiedene Verfahren. Im Wesentlichen unterscheidet man drei Hauptabbildungstechniken. Im so genannten Kontaktmodus (engl. Contact Mode) ist die Spitze in ständigem Kontakt mit der abzubildenden Probenoberfläche, im so genannten Nicht-Kontaktmodus (engl. Non-Contact Mode) dagegen kommt die Spitze nie mit der Probenoberfläche in Berührung. Schonend und weitgehend zerstörungsfrei sind sie berührungslosen Verfahren, da hierbei sowohl Spitze als auch Probe nicht oder nur geringfügig verändert werden. Allerdings besteht bei diesen Verfahren der Nachteil, dass die Auflösung der lateralen Information der Probenoberfläche aufgrund des relativ großen Abstandes zwischen Spitze und Probe nur gering ist. Eine hohe Auflösung kann durch den Kontakt-Modus erreicht werden. Die Abnutzung von Spitze und Probe ist dabei von der Auflagekraft abhängig. Geht die Spitze nur kurzzeitig mit der Probenoberfläche in Kontakt, so spricht man vom Intermittent oder Tapping Mode. Er bietet ebenfalls eine gute Auflösung und ist trotzdem schonend für Spitze und Probe.

Man unterscheidet in der Rasterkraftmikroskopie des weitern quasi-statische und dynamische Verfahren. Werden ausschließlich die abstoßenden bzw. anziehenden Kräfte zwischen Probe und Spitze abgebildet, so spricht man von einem quasi-statischen Verfahren. Ein Beispiel hierfür ist der Kontaktmodus, da die Spitze auf der Probenoberfläche aufliegt und diese langsam abtastet. Dagegen wird bei der dynamischen Rasterkraftmikroskopie zusätzlich eine Schwingung, die entweder durch die Spitze oder durch die Probe induziert wird, aufgezeichnet. Dazu zählt beispielsweise der Tapping Mode, bei dem die Blattfeder mit oder nahe ihrer Resonanzfrequenz in einem bestimmten Abstand von der Probenoberfläche in Schwingungen

versetzt wird. Die Spitze des Federbalkens kommt nur für eine sehr kurze Zeit ihrer Oszillationsperiode in Kontakt mit der Probenoberfläche. Da dieses Messverfahren besonders schonend für die Probenoberfläche ist, wird es hauptsächlich bei weichen oder schwach gebundenen Oberflächen eingesetzt.

Kraft-Abstands-Kurve

Die Wechselwirkung zwischen einer Probe und der Spitze des Federbalkens ist abhängig von deren Abstand zueinander und wird durch die Kraft-Abstands-Kurve beschrieben. Die Kurve ist im Prinzip eine Darstellung des vertikalen Signals der Photodiode, das aufgrund der Verbiegung des Federbalkens gegenüber der Position des AFM-Scanners entsteht. Der typische Verlauf einer solchen Kurve ist in Abbildung 1-8 zu sehen.

Experimentell wird die Kurve anhand einer Kraft-Messung aufgenommen, bei der sich der Federbalken der Probenoberfläche zunächst nähert und dann von ihr entfernt wird. Dabei wird die Verbiegung des Federbalkens gemessen.

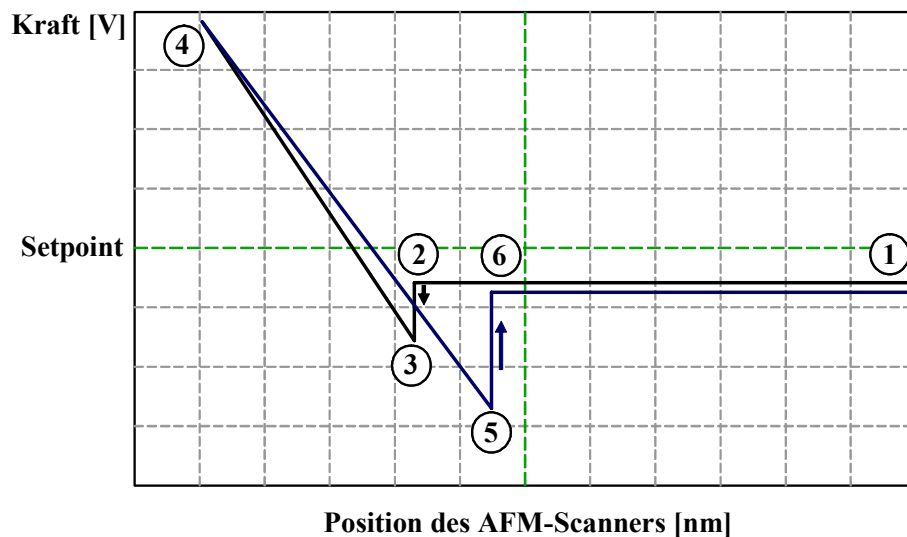


Abbildung 1-8: Schema der Kraft-Abstands-Kurve, die bei der Annäherung der AFM-Spitze (schwarz) bzw. beim Entfernen (blau) von der Probenoberfläche zustande kommt

Bei großem Abstand (Punkt 1) tritt keine Kraft zwischen Probe und Spitze auf und das vertikale Signal der Photodiode ist konstant. Nähert sich die Spitze der Probenoberfläche, tritt eine Kraftwechselwirkung auf, die sowohl attraktiv als auch repulsiv sein kann. Beim Unterschreiten eines bestimmten Abstandes erfolgt eine schlagartige Auslenkung des Federbalkens

(Punkt 2) bis es zum Kontakt kommt (Punkt 3). Bei weiterem Annähern überwiegen die abstoßenden Kräfte und der Federbalken wird nach oben verbogen, dadurch wird eine gewisse statische Auflagekraft erreicht. Ab Punkt 4 wird die Spitze wieder von der Probe zurückgezogen. Beim Zurückziehen des Federbalkens (Punkt 5) verbiegt sich die Spitze nach unten und springt dann wieder schlagartig zurück (Punkt 6). Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, dass sich die Abstände Punkt 3 und Punkt 5 deutlich voneinander unterscheiden. Diese Hysterese entsteht durch Kapillareffekte beim Entfernen von der Probenoberfläche. Diese Kapillarkräfte müssen durch eine höhere Rückstellkraft überwunden werden.

1.5.1 Piezomode-Kraftmikroskopie

Außer der Messung der Oberflächentopographie durch die mechanische Wechselwirkung mit der Probenoberfläche, können mit dem Kraftmikroskop weitere physikalische Eigenschaften untersucht werden. Die Piezomode-Kraftmikroskopie (engl. Piezoresponse Force Microscopy, PFM) wurde 1992 erstmals von GÜTHNER und DRANSFELD vorgestellt [83]. Dabei handelt es sich um ein dynamisches Kraftmikroskopie-Verfahren, das die Abbildung von Domänen in ferroelektrischen Materialien mit hoher Ortsauflösung ermöglicht. Die PFM-Technik basiert auf der Messung einer spannungsinduzierten Oberflächen deformation, die auf dem inversen piezoelektrischen Effekt beruht. Hierbei werden leitfähig beschichtete Federbalken eingesetzt, durch die eine Wechselspannung auf die Probe angelegt werden kann.

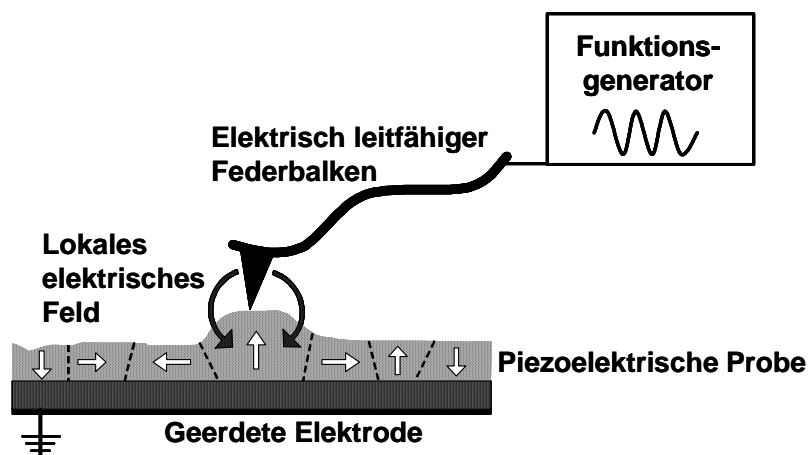


Abbildung 1-9: Prinzip der Piezomode-Kraftmikroskopie

Während der Messung befindet sich die Sonde im Kontakt mit der Oberfläche der Probe. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen der Sensorspitze und Probe von der Topographie-Rückkoppel-Schleife des Kraftmikroskops kontrolliert. Gleichzeitig wird zwischen dem leit-

fähigen Federbalken und einer Gegenelektrode an der Unterseite der Probe eine Wechselspannung der Frequenz f_0 angelegt, wodurch das dadurch erzeugte elektrische Feld um die Sensorspitze die piezoelektrische Probe lokal anregt. Aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts kommt es zu einer lokalen periodischen Verformung der Probenoberfläche, wodurch Schwingungen bei derselben Frequenz f_0 im Federbalken induziert werden (Abbildung 1-9).

Die hervorgerufene Oberflächenbewegung der Probe wird als Schwingung des Federbalkens bei der Anregungsfrequenz f_0 detektiert:

$$d(f_0) = A \cos(2\pi f_0 t + \varphi) \quad \text{Gleichung 1-7}$$

Die Amplitude A und die Phasenverschiebung φ dieser Schwingung werden vom Lock-In-Verstärker aufgezeichnet. Dabei dient die Amplitude A als Signal für das aufgezeichnete PFM-Bild. Die Piezoresponse-Amplitude PR ist der Quotient aus der gemessenen Amplitude A und der angelegten Spannung V_{ac} :

$$PR = A/V_{ac} \quad \text{Gleichung 1-8}$$

Sie ist ein Maß für die lokale elektromechanische Aktivität der Oberfläche. Die Phase φ der elektromechanischen Antwort des Federbalkens enthält Informationen über die Polarisationsrichtung der Domänen unter der Spitze. Bei Domänen, bei denen der Polarisationsvektor senkrecht zur Oberfläche zeigt (sogenannte c^- -Domänen), resultiert die Verwendung einer positiven Federbalken-Spannung in der Ausdehnung der Probe und die Oberflächenschwingungen sind in Phase mit der Federbalken-Spannung, $\varphi=0$. Im umgekehrten Fall, bei c^+ -Domänen ist $\varphi=180^\circ$ [84].

Bei der Piezomode-Kraftmikroskopie ist die Frequenz der angelegten Spannung höher als die Grenzfrequenz der Rückkopplungsschleife des Kraftmikroskops, aber tiefer als die erste freie Resonanz des Federbalkens, gewöhnlich im Bereich von 10 bis 20 kHz [84-86]. Üblicherweise beträgt die Amplitude der angelegten Spannung etwa 20 V Spitze-Spitze.

Der genaue experimentelle Aufbau dieser Methode, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde, wird in Kapitel 3.3 vorgestellt.

Mit Hilfe des PFM-Verfahrens können auch quantitative Untersuchungen an Proben durchgeführt werden. In der Literatur sind mehrere Vorgehensweisen beschrieben, die zeigen, dass es mit der PFM-Messmethode möglich ist, die d_{33} -Konstante von piezoelektrischen Materialien zu bestimmen [87, 88]. Das Prinzip ist in allen Fällen ähnlich. Die Auslenkung des Federbalkens wird bei konstanter Frequenz bei unterschiedlichen Amplituden gemessen. Allerdings unterscheiden sich die einzelnen Methoden in der Art der Bestimmung der Auslenkung des Federbalkens und somit der Kalibration des Kraftmikroskops.

FELTEN et al. bestimmten die d_{33} -Konstante an einem BaTiO_3 -Einkristall. Die Empfindlichkeit des optischen Detektors des Kraftmikroskops ermittelten sie aus der Steigung der Kraft-Abstands-Kurve. Anhand dieses Wertes, der Empfindlichkeit des Lock-In-Verstärkers und dem vertikalen Piezomode-Signal berechneten sie dann die d_{33} -Konstante des Materials [89].

1.5.2 Ultraschall-Piezomode

Der Ultraschall-Piezomode wurde am Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren (IZFP) in Saarbrücken entwickelt und ist eine Erweiterung der herkömmlichen Piezomode-Kraftmikroskopie. Beim Ultraschall-Piezomode werden im Gegensatz zum PFM-Verfahren Wechselfrequenzen mit Frequenzen eingesetzt, die nahe an den Kontaktresonanzfrequenzen des Federbalkens liegen. Die erste Kontaktresonanzfrequenz liegt zwischen der ersten und der zweiten freien Resonanz des Federbalkens. Die Resonanzerhöhung der Blattfederschwingung beim Ultraschall-Piezomode bringt eine erhebliche Verstärkung des Kontrasts der Piezomode-Bilder mit sich [56]. Aufgrund der Dimensionen des Federbalkens (μm -Bereich) liegen die Frequenzen seiner Schwingungsmoden im Ultraschall-Bereich, woher auch die Namensgebung dieses Verfahrens stammt.

Der Ultraschall-Piezomode wurde bereits zur Untersuchung von einigen piezoelektrischen Materialien wie Blei-Zirkonat-Titanat, grobkörnige Keramiken aus Barium-Titanat und nanokristallinen Blei-Calcium-Titanat-Dünnschichten angewandt [90, 91]. Wie bereits erwähnt, konnte gezeigt werden, dass der Kontrast der Ultraschall-Piezomode-Bilder im Gegensatz zu den PFM-Bildern aufgrund der Resonanzverstärkung verbessert ist, allerdings kommt es im Ultraschall-Piezomode zu einer Mischung zwischen Vertikal- und Lateralkomponenten. RABE et al. zeigten an Barium-Titanat-Proben, dass mit Hilfe der gemessenen Kontaktresonanzfrequenzen-Spektren die lokale Amplitude der Ultraschall-Piezomode-Oberflächenverformung berechnet werden kann [90].

Da die Spitzen von Rasterkraftmikroskopen sehr scharf sind und im günstigsten Fall einen vorderen Krümmungsradius von nur wenigen Nanometern besitzen, ist das elektrische Feld auf ein sehr kleines Volumen begrenzt. Daher ist es sowohl mit Hilfe der Piezomode-Kraftmikroskopie als auch der Ultraschall-Piezomode-Kraftmikroskopie möglich in sehr kleinen Volumina Piezoelektrizität nachzuweisen. Die Spitze des Kraftmikroskops dient als Elektrode, somit ist eine Beschichtung der Proben nicht notwendig. Es genügt, wenn sich an der Unterseite der Probe eine leitfähige Schicht (Gegenelektrode) befindet.

1.5.3 Einsatz der Rasterkraftmikroskopie in der Hochdurchsatz-Testung

Die Rastersondenmikroskopie wird bereits in einigen Verfahren als automatisierte Charakterisierungsmethode verwandt [92, 93].

Mittlerweile bieten viele Hersteller von Rasterkraftmikroskopen standardmäßig Software zur vollautomatisierten Untersuchung von Proben an. So stellt beispielsweise die Nanoscope-Software des Dimension 3000 Digital Instruments, Santa Barbara, CA) ein Programm zur Verfügung, um zuvor festgelegte Probenpositionen automatisiert anzufahren und anschließend mit der Spitze des Federbalkens in Kontakt zugehen. Auch die Firma NT-MDT bietet ihre Geräte mit einer solchen Ausstattung an.

HE und seine Mitarbeiter beschreiben ein kombinatorisches Verfahren, um die molekulare Kettenstruktur und spezifische mechanische Eigenschaften von hochdichtem Polyethylen (HDPE) mittels Rastersondenmikroskopie zu untersuchen [94]. Nachdem die HDPE-Filme mittels eines „Molten-Draw“-Verfahrens hergestellt wurden, wurde ihre Nanostruktur und ihre Reibungseigenschaften mit einem Reibungskraftmikroskop untersucht. Danach wurden die elastischen Eigenschaften automatisiert mit einem Nanoindenter bestimmt.

Mittels eines Rasterkraft-Mikroskops führten SCHUBERT und seine Mitarbeiter eine automatisierte systematische Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von Siloxan-Kautschuk-Ruß-Nanokompositen durch [95]. Sie untersuchten den Einfluss der Ruß-Konzentration und der Aushärtungsrate der Siloxan-Kautschuk-Matrix auf die Rauigkeit und Leitfähigkeit.

SCHUBERT et al. benutzten diese automatisierte Technik auch um fotogeprägte Reliefstrukturen von Polymerfilmen zu charakterisieren [96]. Dazu wurde zunächst eine Bibliothek von 72 Schichten präpariert, indem eine bestimmte Menge der Probesubstanz auf ein chemisch

vorstrukturiertes Substrat gegeben wurde. Das Substrat bestand aus hydrophilen Bereichen, die durch fluorierte hydrophobe Begrenzungen voneinander getrennt sind.

SORMANA und MEREDITH benutzten ein Hochdurchsatz-Kraftmikroskop-Verfahren und Infrarot-Fouriertransform-Spektroskopie (FT-IR), um die mechanischen Eigenschaften von kombinatorisch segmentierten Polyurethan-Harnstoff-Gradient-Bibliotheken zu untersuchen [97].

Erste Ansätze zur prinzipiellen Verwendbarkeit der automatisierte Messung von Schichtbibliotheken konnten von SCHNEIDER und seinen Mitarbeitern gezeigt werden [98]. Sie untersuchten eine dotierte PZT-Bibliothek mittels PFM und ermittelten nach der optischen Beurteilung der erhaltenen Piezomode-Bilder durch den Bediener piezoelektrische Parameter.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Verwendete Strategie bei der kombinatorischen Entwicklung neuer piezoelektrischer Materialien

Wie bereits in Kapitel 1.2 diskutiert wurde, bieten effektive Hochdurchsatzstrategien enorme Wettbewerbsvorteile gegenüber klassischen Experimenten. Dabei kann es sich um parallel oder sequentiell ablaufende Verfahren handeln mit deren Hilfe unter einer wesentlichen Zeitersparnis eine große Anzahl von Materialien synthetisiert und untersucht werden können. Durch den Einsatz von automatisierten Synthese- und Screeningverfahren ist beispielsweise die Präparation und Analyse von über 100 Kunststoffschichten pro Tag möglich [99]. Je nach Problemstellung ist die Anzahl an möglichen polynären Elementkombinationen nahezu unendlich [30], daher ist es zwingend erforderlich, innerhalb eines vernünftigen experimentellen Rahmens eine Strategie zur Materialentdeckung zu entwickeln. Bei der kombinatorischen Entwicklung neuer Materialien steht zunächst die Auswahl geeigneter chemischer Elemente im Vordergrund. Hierbei kann man prinzipiell zwischen zwei strategischen Vorgehensweisen unterscheiden [100]. Zum einen kann man auf literaturbekannte Verbindungen oder Elemente zurückgreifen, von denen man weiß, dass sie über bestimmte piezoelektrische Eigenschaften verfügen und dann durch Variation der Elementkonzentration oder Dotierung mit anderen Elementen versuchen, diese Eigenschaften zu optimieren. Ein Vorteil dieser Vorgehensweise ist die Eingrenzung des zu untersuchenden Parameterraums und die dadurch erhöhte Wahrscheinlichkeit, piezoaktive Materialien zu finden. Dieser als Dotier-Variations-Strategie bezeichnete Ansatz ermöglicht eine deutlich zielstrebigere Suche als die zufällige Kombination von Elementen. Allerdings wird durch dieses Vorgehen auch die Möglichkeit, völlig neue, unbekannte Materialien zu entdecken, limitiert. Die zufällige Kombination von Elementen, ohne dass bereits bestimmte Eigenschaften dieser Zusammensetzungen bekannt sind, birgt ein viel größeres Risiko, kein geeignetes Material zu finden. Allerdings sind die Chancen, wirklich unbekannte Materialien zu entdecken, größer.

Diese zweite Strategie wurde im 1. Schritt dieser kombinatorischen Arbeit als sinnvoller erachtet, um wirklich Zugang zu neuen Materialien zu erhalten. Als Ausgangspunkt für die Suche nach neuen piezoelektrischen Materialien wurden mehrere Schichtbibliotheken mit einer Vielzahl hochdiverser binärer 50:50-Oxidschichten festgelegt.

Zur Herstellung der unterschiedlichen Oxidschichten wurde das Sol-Gel-Verfahren eingesetzt. Es ermöglicht unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen die Erzeugung von polynären Materialbibliotheken mit einer homogenen Elementverteilung. Darüber hinaus ist die Automatisierung dieses Herstellungsverfahrens leicht realisierbar, da sich alle Syntheseschritte auf einen kommerziellen Pipettierroboter übertragen lassen. Es kommen bei der Sol-Gel-Methode ausschließlich flüssige Komponenten zum Einsatz, die mit Hilfe eines solchen Syntheseroboters gemischt werden. Die Qualität einer Schicht ist von entscheidender Bedeutung für ihre Funktion. Um Filme zu erzeugen, gibt es eine Vielzahl von Beschichtungsmethoden. Da viele dieser Methoden eine lange Vorbereitungszeit für die Beschichtung und hohe Kosten verursachen, wurde als einfache, schnelle und kostengünstige Methode auf die Abscheidung von Filmen aus Lösungen (engl. Chemical Solution Deposition, CSD) zurückgegriffen. Zudem eignet sich diese Form der nasschemischen Beschichtung aufgrund der vergleichsweise einfachen Übertragung auf den Syntheseroboter besonders gut zur Erzeugung von Materialbibliotheken mit großer Zusammensetzungsvielfalt. Durch den Einsatz eines Pipettierroboters wird die Herstellung der Schichtbibliotheken stark beschleunigt.

Alle in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Materialien sind Metalloxide, deren Gehalt an Sauerstoff nicht bestimmt wurde und somit unbekannt ist. Da die Oxidationsstufen der Elemente insbesondere nach der Kalzinierung nicht als konstant angenommen werden können, werden die Materialien anhand ihrer Metallkomponenten und dem relativen Gehalts dieser Metallkomponenten in Mol-% beschrieben. $\text{Al}_{10}\text{Ba}_{90}$ bezeichnet demnach ein Mischoxid, welches aus 10 Mol-% Aluminium und 90 Mol-% Barium besteht. Im Falle der Dotierung einer Leitverbindung, z.B. $\text{Al}_{10}\text{Ba}_{90}$ mit 6 Mol-% Cobalt schreibt man $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Co}_{5,7}$.

Bei einer typischen Bibliothekssynthese wurden zunächst ausgehend von der verwendeten Synthesevorschrift parametrisierte Rezepte in der Programmiersprache Python angefertigt, die anschließend in das Software-Programm *Plattenbau* [101] eingelesen wurden. Diese in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Software ermöglicht die Planung der Synthese, indem sie die Berechnung der Volumina sämtlicher Reagenzien übernimmt und die einzelnen Pipet-

tierschritte, die der Roboter bei der Präparation umzusetzen hat, generiert. Zur Herstellung der Reaktionsmischungen und zum Auftragen der fertigen Sole auf das Substrat wurde ein Pipettierroboter des Typs Packard MultiPROBE II ex eingesetzt. Die Erzeugung der Reaktionsmischungen erfolgte in Mikrotiterplatten, in die die entsprechenden Volumina der Reagenzienlösungen vom Roboter gegeben wurden. Nach der Synthese wurden die fertigen Sole auf einem Orbitalschüttler durchmischt, bevor sie auf das Substrat appliziert wurden. Bei diesem Substrat handelte es sich um einen von der Firma Siemens vorstrukturierten Silizium-Wafer (\emptyset 150 mm), in den Rillen gesandstrahlt wurden, so dass 9 x 9 kreisförmige Bereiche entstanden sind [54]. Mit Hilfe des Pipettierroboters wurde je 1 μ L Sol auf einen abgegrenzten Bereich des Wafers aufgebracht. Nachdem Applizieren aller Sole wurde der beschichtete Wafer auf einer Heizplatte erhitzt, danach erfolgte ein zweites Auftragen der Sole. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt, um eine ausreichende Schichtdicke zu erreichen. Danach wurde die Bibliothek im Ofen kalziniert.

Die sequentielle Testung der potenziell piezoelektrischen Schichten erfolgte mittels der Ultraschall-Piezomode-Rasterkraftmikroskopie, wie sie bereits in Abschnitt 1.4.2 beschrieben wurde. Diese Messmethode ermöglicht, die hergestellten Schichten zerstörungsfrei auf ihre piezoelektrischen Eigenschaften zu testen, da sie die Abbildung der aktuellen Domänenstruktur in piezo- oder ferroelektrischen Schichten ohne vorherige Ätzung oder sonstige Probenvorbereitung erlaubt und dadurch für den Einsatz als Hochdurchsatz-Screening-Methode für neue piezoelektrische Materialien geeignet ist. Einige der in dieser Arbeit hergestellten Bibliotheken konnten automatisiert mittels Ultraschall-Piezomode untersucht werden. Allerdings war dies bei den hochdiversen Startbibliotheken nicht möglich.

2.2 Eigene Vorarbeiten

Die Entwicklung einer Hochdurchsatzmethode zur Entdeckung neuer piezoelektrischer Materialien war bereits das Ziel meiner vorangegangenen Diplomarbeit. Dieses Verfahren sollte zum einen die Hochdurchsatz-Synthese von dünnen Mischoxid-Filmen und zum anderen, in Zusammenarbeit mit dem IZFP, deren automatisierte Untersuchung auf piezoelektrische Eigenschaften mittels Ultraschall-Piezomode beinhalten. Während der Diplomarbeit gelang es durch Auswahl und Variation verschiedener Sol-Gel-Rezepte und durch das Testen verschiedener Substratmodelle für das Modellsystem Bleizirkonat-Titanat (PZT) eine Syntheseroute zur Herstellung von Schichtbibliotheken zu entwickeln. Die automatisierte Untersuchung der Schichtbibliothek mittels Ultraschall-Piezomode konnte während meiner Diplomarbeit nicht

mehr verwirklicht werden. Daher werde ich hier zu Beginn die an diese damalige Arbeit anknüpfenden Ergebnisse vorstellen, um den Kreis zu den folgenden neuen Erkenntnissen zu schließen.

Frau Kerstin Schwarz, IZFP, entwickelte im Rahmen ihrer Dissertation ein Verfahren, das die halbautomatisierte Untersuchung der hergestellten Dünnschicht-Bibliotheken mittels der Ultraschall-Piezomode-Technik ermöglichte [102]. Zur Durchführung der Messungen wurde das Kraftmikroskop Dimension 3000 ausgewählt, da es die Möglichkeit bietet, auch größere Proben, d.h. ganze Wafer mit einem Durchmesser von bis zu 15 cm, in dessen Halterung einzubauen und gezielt verschiedene Positionen anzufahren. Zunächst wurde eine Halterung aus Aluminium, in der die Schichtbibliotheken fixiert werden können, angefertigt, um immer die gleiche Positionierung der Bibliothekswafer unter dem Kraftmikroskop zu gewährleisten. Die Nanoscope-Software (Version 5.12rb, Digital Instruments, Santa Barbara, CA) enthält ein Programm namens *Programmed Move*, mit dem automatisierte Kraftmikroskop-Messungen möglich sind. Zunächst müssen die Probenpositionen, die während einer automatisierten Messung angefahren werden sollen, dem Programm mitgeteilt werden. Dazu muss jede gewünschte Probenposition einmal manuell angefahren und gespeichert werden. Anschließend ist das Kraftmikroskop in der Lage, die festgelegten Probenpositionen automatisch anzusteuern, dort mit dem Federbalken in Kontakt zur Probe zu gehen und eine Messung durchzuführen.

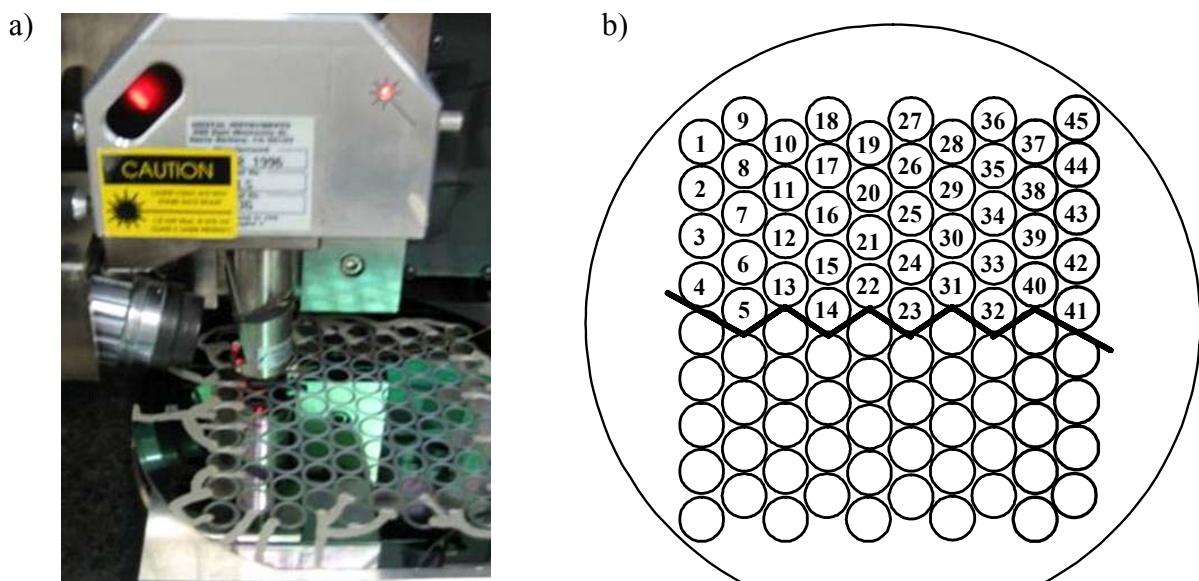


Abbildung 2-1: a) Automatisierte Messung mit dem D 3000 [102] b) Reihenfolge der automatisch angesteuerten Proben auf dem Bibliothekswafer

Der Verfahrenweg des Dimension 3000 reicht nicht aus, um alle 99 Schichten einer Bibliothek in einem Messablauf anzufahren. Deshalb muss die Vermessung einer Bibliothek in zwei Teilschritten erfolgen. Dazu wird die Bibliothek in zwei Teilbereiche unterteilt. In Abbildung 2-1 ist der erste Bereich, der automatisiert abgefahren werden kann, durch Zahlen gekennzeichnet. Um möglichst zeiteffizient Messungen durchzuführen, wurde die Reihenfolge in der die einzelnen Schichten angefahren werden, so gewählt, dass der zurückgelegte Weg von einer Schicht zur nächsten minimal ist. Nachdem der erste Bereich vermessen wurde, wird die Bibliothek manuell um 180° gedreht und das Messprogramm wird für den zweiten Bereich mit den gleichen Einstellungen wiederholt. Da die Positionen der Schichten auf jedem Wafer identisch sind, kann dieses Programm mit den einmal manuell festgelegten Probenpositionen für jeden anderen Bibliothekswafer wieder benutzt werden.

Bevor die automatisierte Messung einer Schichtbibliothek mittels Ultraschall-Piezomode gestartet werden kann, müssen alle Einstellungen wie bei einer manuellen Aufnahme vorgenommen werden. Dazu wird die Kontaktresonanzfrequenz anhand einer Schicht auf der Bibliothek bestimmt, mit der das Bild im Ultraschall-Piezomode aufgenommen werden soll. Sie hängt von der statischen Auflagekraft der Spitze auf die Probe und dem Elastizitäts-Modul der Probe ab. Die experimentelle Vorgehensweise zur Ermittlung der Kontaktresonanzfrequenz wird im experimentellen Teil in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

Diese Frequenz wird für die Messung sämtlicher Schichten auf der Bibliothek beibehalten. Bei den hier durchgeführten Ultraschall-Piezomode-Messungen wird die Blattfeder stets mit einer Frequenz nahe einer Biegeresonanz angeregt, d.h. dass Domänen, die senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, abgebildet werden. Je nach genutztem Mode, Lateral- bzw. Torsionsmode oder Biegemode, unterscheidet man zwischen Lateral- und Vertikal-Signal. Mit dem Vertikal-Signal werden Domänen abgebildet, die senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Lateral orientierte Domänen zeigen hier keinen Kontrast. Um parallel zur Oberfläche orientierte Domänen abzubilden, muss das Torsions-Signal aufgezeichnet werden. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Ultraschall-Piezomode-Messungen wurde immer das Vertikal-Signal genutzt. Zusätzlich müssen auch alle sonstigen Messparameter wie Bildgröße, Rastergeschwindigkeit des Federbalkens, Rückkoppelinstellungen, Höhenskala des Topographie-Bildes sowie die Spannungsskala des Ultraschall-Piezomode-Bildes festgelegt werden. Nachdem diese Einstellungen an einer Schicht vorgenommen worden sind, kann mit der automatisierten Untersuchung der Bibliothek begonnen werden.

Um zu starke Adhäsionskräfte zwischen Wassermolekülen auf beispielsweise der Spitze und der Probe, die die Messergebnisse der Kraftmikroskopie verfälschen könnten, zu verhindern, wurden die Ultraschall-Piezomode-Messungen in einer Kunststoff-Box durchgeführt. Der Teil des Kraftmikroskops, der Sensor und Probe enthält, befand sich in der Kunststoff-Box. Diese Box kann nach Bedarf mit trockener synthetischer Luft gespült werden. Dadurch ist es möglich unter Zuhilfenahme eines Feuchtigkeitsmessgerätes die Luftfeuchtigkeit so zu regeln, dass nur schwache Adhäsionskräfte wirken und somit gute Bedingungen für die Ultraschall-Piezomode-Messungen herrschen.

Die während meiner Diplomarbeit hergestellte Testbibliothek bestand aus 17 undotierten PZT-Schichten und 33 dotierten PZT-Schichten [103]. Bei den undotierten Schichten wurde das Verhältnis von Blei : Zirkon : Titan so variiert, dass alle entstandenen PZT-Zusammensetzungen entsprechend dem $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ -Phasendiagramm piezoelektrische Eigenschaften zeigen [11]. Dabei wurde der Gehalt an Blei zwischen 1,00 und 1,40 Mol-%, der Gehalt an Zirkon zwischen 0,57 und 0,37 Mol-% und der Gehalt an Titan zwischen 0,53 und 0,33 Mol-% verändert. Diese Schichten dienten als Referenzmaterialien. Die restlichen Schichten hatten die Matrixzusammensetzung $\text{Pb}_{1,1}\text{Zr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42}$, ebenfalls eine piezoelektrische Phase, die mit je 6 Mol-% der Elemente Al, B, Cr, Ce, Co, Ca, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, Cu, Li, La, Mg, La, Mg, Nd, Ni, Pr, Sm, Ag, V, Y, Yb oder Zn dotiert worden war.

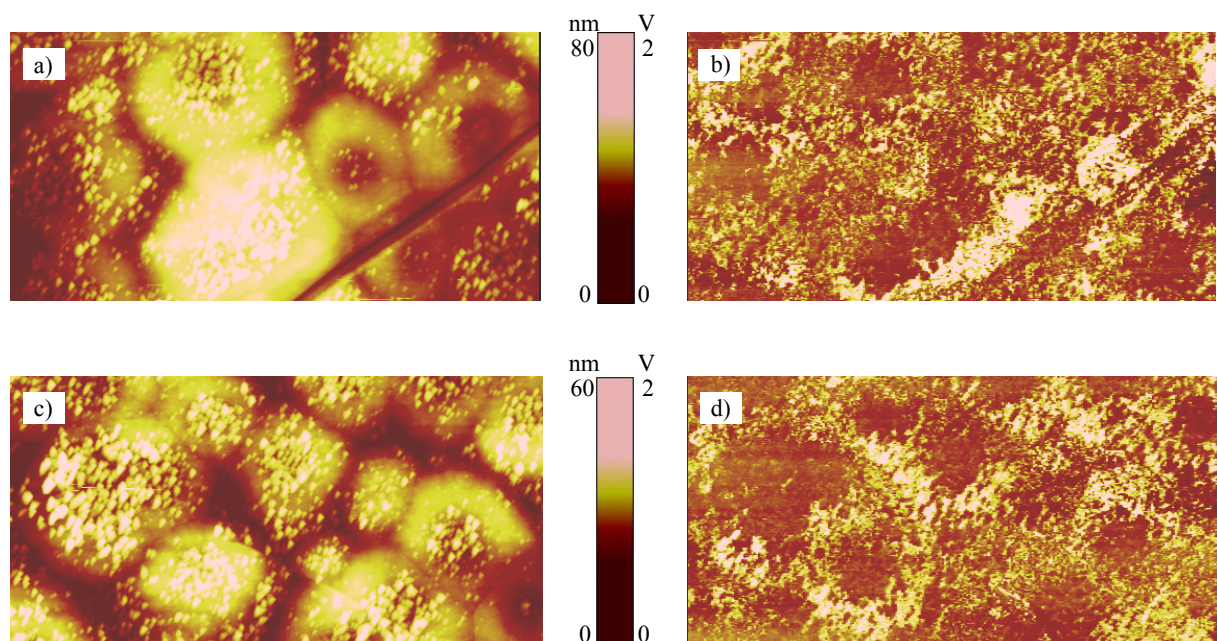


Abbildung 2-2: a) und c) Topographie-Bilder der Schichten $\text{Pb}_{1,1}\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}$ und $\text{Pb}_{1,1}\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,49}$; b) und d) entsprechende Ultraschall-Piezomode-Bilder (Vertikal-Signal, $f = 335 \text{ kHz}$); Bildgröße $10 \times 5 \mu\text{m}^2$

Bei der automatisierten Messung dieser Schichten zeigten alle Referenzmaterialien einen Kontrast im Ultraschall-Piezomode-Bild, der auf ihre piezoelektrischen Eigenschaften hindeutet. In Abbildung 2-2 sind exemplarisch die Topographie- und Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen zweier Referenzschichten zu sehen. Beide Aufnahmen sind farbkodiert dargestellt. Dunkle (braune) Bereiche entsprechen kleinen Werten, wohingegen helle (weiße) Bereiche große Werte darstellen. Die Topographie-Aufnahmen (Abbildung 2-2 a) und c)) zeigen eine Kornstruktur. In den entsprechenden Amplitudenbildern der Ultraschall-Piezomode-Messung (Abbildung 2-2 b) und d)) sind helle und dunkle Bereiche zu sehen. Die hellen Bereiche entsprechen einer großen und die dunklen Bereiche einer kleinen lokalen Schwingungsamplitude der Blattfeder. Dieser Kontrast ist überwiegend unabhängig von der in der Topographie-Aufnahme erkennbaren Struktur und lässt daher auf piezoelektrisch aktive Bereiche schließen.

Von den PZT-Proben mit der Matrixzusammensetzung $\text{Pb}_{1,1}\text{Zr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42}$ zeigten die mit Ce, Li, Ba, Sr, Na, K, Co, Cu, La, Pr, Rb, Ag, Te, V (III) und V(V) dotierten Proben einen Kontrast im Ultraschall-Piezomode-Bild.

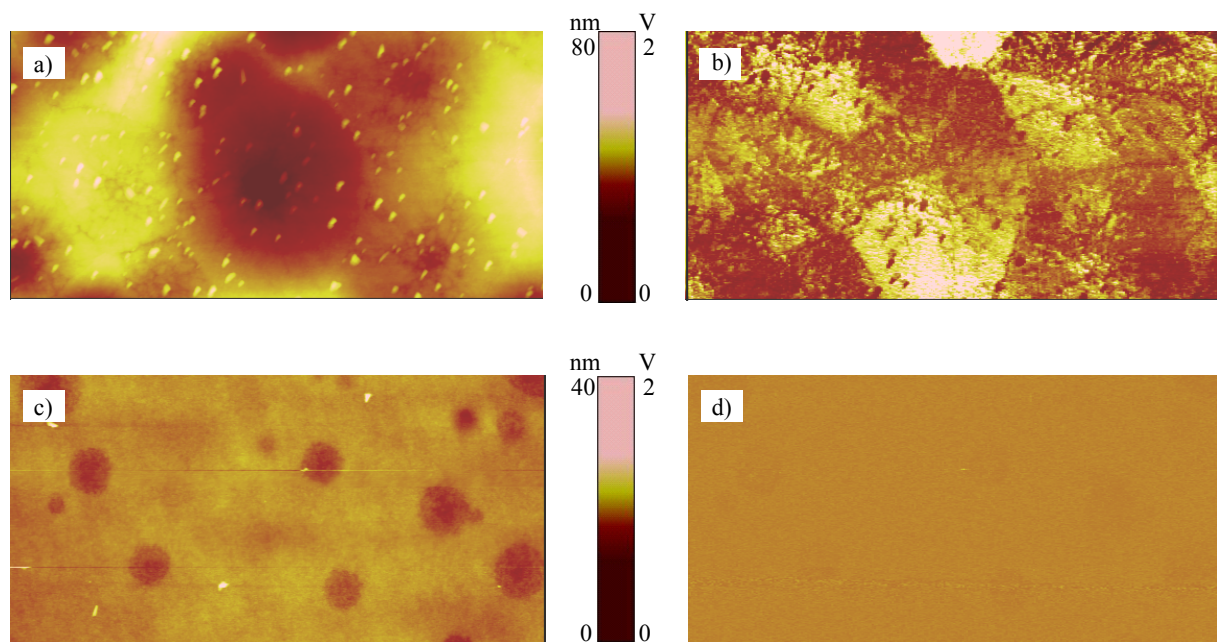


Abbildung 2-3: Topographie-Bilder der a) mit Li- und c) mit Ni-dotierten PZT-Schicht; b) und d) entsprechende Ultraschall-Piezomode-Bilder (Vertikal-Signal, $f = 335$ kHz); Bildgröße $10 \times 5 \mu\text{m}^2$

In Abbildung 2-3 ist die a) Topographie-Aufnahme und die b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme einer Li-dotierten Schicht zu sehen. Auch hier zeigt das Amplitudenbild einen Kontrast. Abbildung 2-3 d) ist ein Beispiel für eine dotierte Schicht, die keinen Kontrast im

Ultraschall-Piezomode-Bild zeigte. Es handelte sich um eine Ni-dotierte Schicht. Aus der Topographie-Aufnahme ist ersichtlich, dass die Ni-dotierte Probe eine geringere Rauigkeit sowie keine Kornstruktur aufweist. Diese Beobachtung konnte auch bei allen anderen dotierten Materialien gemacht werden, die keinen Kontrast in den Ultraschall-Piezomode-Amplituden-Bildern zeigten. Dieser fehlende Kontrast kann mehrere Ursachen haben und bedeutet nicht zwangsläufig, dass das Material nicht piezoelektrisch ist. Ein Grund könnte beispielsweise sein, dass die Schichten nicht lange genug oder bei nicht ausreichend hoher Temperatur kalziniert wurden, so dass noch keine kristalline Struktur entstanden ist. Als zweiten Grund ist in Betracht zu ziehen, dass die Ausbildung von Domänen bei sehr dünnen piezoelektrischen Schichten ausbleiben kann. JUNQUERA et al. zeigten, dass ein entpolarisierendes elektrisches Feld, das durch Dipole an der Grenzfläche zum Substrat entsteht, für das Verschwinden von ferroelektrischen Domänen verantwortlich sein kann [104]. Es kann auch der Fall auftreten, dass nur eine einzige Domäne vorhanden ist oder alle Domänen gleich gerichtet sind. Da man im Ultraschall-Piezomode nur den Unterschied zwischen verschiedenen polarisierten Domänen sehen kann, ist dann ebenfalls kein Kontrast erkennbar. Allerdings kann es auch sein, dass die Schicht tatsächlich nicht piezoelektrisch ist und es sich bei der gefundenen Resonanzfrequenz um ein elektrostatisches Phänomen handelt.

Bei der automatisierten Messung der Testbibliothek wurde festgestellt, dass alle Referenzmaterialien und auch bekannte piezoelektrische mit La und Sr dotierte PZT-Filme einen Kontrast im Amplitudenbild zeigen, so dass von der Nützlichkeit dieses Verfahrens zum schnellen Screening von neuen piezoelektrischen Materialien ausgegangen werden kann.

Um die Ergebnisse der automatisierten Ultraschall-Piezomode-Messungen zu bestätigen, wurden bei Siemens Impedanzmessungen an der Schichtbibliothek gemacht. SCHRÖTER et al. haben eine Moduleinheit entwickelt, um eine voll automatisierte elektrische Charakterisierung an den von uns verwendeten Bibliotheks-Formaten durchzuführen [105]. Diese Messeinheit besteht aus einem 15-Elektroden-Messkopf, einem Impedanz-Analysator (Multi Frequency LCR Meter HP4275A, Hewlett Packard, USA) und einem x,y,z-Tisch. Zunächst werden mit Hilfe einer Maske 15 Pt/Ir-Elektroden auf jede einzelne Schicht gesputtert (siehe Abbildung 2-4). Die Bibliothek wird auf dem Messtisch fixiert und genau ausgerichtet. Danach fährt der Messkopf jede einzelne Schicht an und führt simultan an den 15 Punkten einer Schicht eine Impedanzmessung durch.

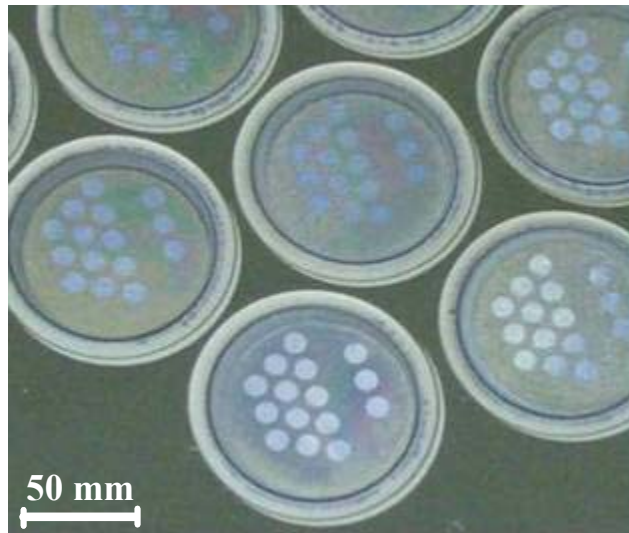


Abbildung 2-4: 15 einzelne Elektroden auf jeder Schicht der Bibliothek

Zunächst wurde versucht, die Testbibliothek, an der auch die Ultraschall-Piezomode-Messungen gemacht worden waren, mittels dieser vollautomatisierten Impedanzmessung zu untersuchen. Allerdings konnten bei diesem ersten Versuch keine Messergebnisse erzielt werden, da Poren und Löcher, von Staubeinschlüssen verursacht, in den etwa 200 nm dünnen Schichten Kurzschlüsse zur Folge hatten. Um diese äußerst empfindlichen elektrischen Messungen an der Bibliothek dennoch durchführen zu können, musste die Schichtbibliothek zur Vermeidung von Staubeinschlüssen in einem Reinraum erneut synthetisiert werden. Um Schwebeteilchen aus den Solen zu entfernen, wurden alle Sole bevor sie appliziert wurden filtriert. Dieser Schritt wird bei der kombinatorischen Synthese aus Zeitgründen nicht durchgeführt. Zudem wurden alle Schichten auf dieser Bibliothek zweifach erzeugt, um ein besseres Messergebnis zu erzielen. Danach war an zwei Sr-dotierten Schichten der Bibliothek eine Messung möglich. Bei diesen Schichten handelte es sich um Schichtmaterialien identischer Zusammensetzung, die sich auf unterschiedlichen Plätzen der Bibliothek befanden.

An allen anderen Schichten wurde aufgrund eines Kurzschlusses kein Messergebnis erhalten. Dieser Sachverhalt zeigt, wie schwierig und aufwendig es ist, an dünnen Filmen makroskopische elektrische Messungen durchzuführen. Daher ist diese Untersuchungsmethode für die Hochdurchsatztestung weniger geeignet, obwohl es hier möglich ist, quantitative Parameter zu erhalten. In Tabelle 2-1 sind die gemessenen Werte der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r der beiden Schichten aufgelistet, bei denen die Messung möglich war. Beides waren Sr-dotierte PZT-Schichten. Die Messwerte liegen in einem für dünne Perowskit-Filme typischen Bereich.

Tabelle 2-1: Messergebnisse der Impedanzmessungen der Sr-dotierten PZT-Schichten

1. Probe Sr-dotiertes PZT	ϵ_r	2. Probe Sr-dotiertes PZT	ϵ_r
1.Messpunkt	223,9	1.Messpunkt	154,59
2.Messpunkt	144,62	2.Messpunkt	143,65
3.Messpunkt	182,99	3.Messpunkt	192,35
4.Messpunkt	256,46	4.Messpunkt	220,58
5.Messpunkt	252,97	5.Messpunkt	161,10
6.Messpunkt	164,98	6.Messpunkt	151,25
7.Messpunkt	229,37	7.Messpunkt	211,6
8.Messpunkt	234,68	8.Messpunkt	142,37
9.Messpunkt	214,24	9.Messpunkt	175,02
10.Messpunkt	258,42		
\varnothing 216,26		\varnothing 172,50	

Der Sr-dotierte PZT-Film zeigte, wie in Abbildung 2-5 b) zu sehen ist, auch einen Kontrast in der Amplituden-Aufnahme. Die durchgeführte Impedanzmessung bestätigt somit das Ergebnis der Ultraschall-Piezomode-Messung. Das piezoelektrische Verhalten von Sr-dotiertem PZT ist bereits literaturbekannt [106].

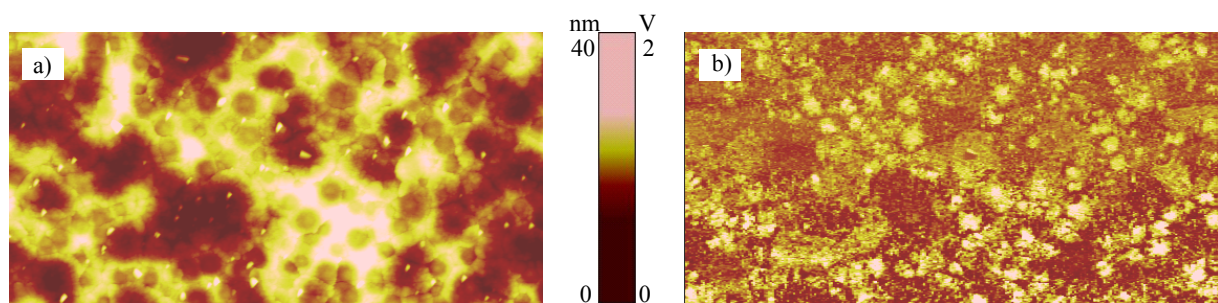


Abbildung 2-5: a) Topographie- und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, (Vertikal-Signal, $f = 315$ kHz) der Sr-dotierten PZT-Schicht; Bildgröße $10 \times 5 \mu\text{m}^2$

2.3 Kombinatorische Experimente an den Schichtbibliotheken der Generation I

Anhand des PZT-Testsystems konnte gezeigt werden, dass das entwickelte Hochdurchsatz-Verfahren bestehend aus der automatisierten Schichtbibliothekssynthese und der automatisierten Ultraschall-Piezomode-Untersuchung prinzipiell zum Screening für piezoelektrische Ma-

materialien geeignet ist. Im nächsten Schritt wurden als Ansatz zur Entdeckung neuer piezoelektrischer Materialien die evolutionären Prinzipien der Variation und Selektion gewählt. Anders als in der vorangegangenen Diplomarbeit wurde diesmal kein bekanntes Piezoelektrikum als Ausgangsmaterial herangezogen, das dann durch Variation der Zusammensetzung oder durch Dotierungen verbessert werden sollte. Stattdessen wurde die Strategie verfolgt, mit einem hochdiversen Ansatz verschiedener binärer Metalloxide das Screening-Verfahren zu beginnen. Dazu musste zunächst eine Sol-Gel-Synthese gefunden werden, die für möglichst viele Elemente zugänglich ist, um die Anzahl an möglichen Verbindungen zu maximieren und damit die Chance, ein piezoelektrisches Material zu finden, zu steigern. Des Weiteren sollte die Syntheseroute gute Schichtmaterialien liefern, d.h. die hergestellten Schichten müssen eine möglichst geringe Rauigkeit aufweisen und möglichst rissfrei sein.

2.3.1 Synthese der Bibliotheksgeneration I

Zur Herstellung der hochdiversen Materialbibliotheken wurde eine Syntheseroute basierend auf einem Sol-Gel-Rezept von JÉHANNO et al. entwickelt [107]. Diese Sol-Gel-Synthese ermöglicht den Zugang zu einer großen Anzahl von Elementen. Die in dieser Arbeit verwendeten Elemente sind in Abbildung 2-6 fett gedruckt dargestellt.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Abbildung 2-6: Übersicht über verwendete Elemente (eingerahmt und fett) zur Synthese der hochdiversen Startbibliotheken (Bibliothek 1 - Bibliothek 4)

In der Ursprungssynthese wurde als Komplexbildner Ethylenglykol und ein 2:3-Lösungsmittelgemisch aus Propionsäure und Isopropanol eingesetzt. Zahlreiche Experimente im Laufe der Schichtpräparation zeigten, dass für einen Großteil der Zusammensetzungen wesentlich bessere Schichtqualitäten, d. h. glattere und weitgehend rissfreie Schichten, erzielt wurden, wenn auf den Komplexbildner Ethylenglykol verzichtet wurde. Bei den meisten ver-

wendeten Metalvorstufen handelte es sich um nicht stark hydrolyseanfällige Metallalkoxide. Auch die Variation in der Zusammensetzung des Lösemittelgemisches von 1 Anteil Propionsäure und 2 Anteilen Isopropanol zu gleichen Anteilen von Propionsäure und Isopropanol zeigte einen positiven Einfluss und führte ebenfalls zu einer Verbesserung der Schichtqualität.

Zunächst wurde jede Metallvorstufe in einem 1:1-Gemisch aus Propionsäure und Isopropanol bei 200°C unter ständigem Rühren erhitzt. Nachdem sich die Metallvorstufe vollständig gelöst hatte, ließ man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen. Anschließend wurde der Verlust an Lösemittelgemisch durch Verdampfen ausgeglichen, indem die verdampfte Menge des Lösemittels wieder zugefügt wurde. Nach der Herstellung der Eduktlösungen wurden mit Hilfe eines Pipettierroboters binäre 50:50-Reaktionslösungen hergestellt, die dann wie bereits beschrieben auf den Bibliothekswafer aufgebracht wurden. Der beschichtete Wafer wurde anschließend für 5 Minuten bei 300°C getempert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, um eine ausreichende Schichtdicke zu gewährleisten. Danach wurde die Bibliothek bei 500°C für 2 h im Ofen kalziniert.

Zu Beginn der Suche nach neuen piezoelektrischen Materialien wurden 4 hochdiverse Startbibliotheken mit insgesamt 333 Schichtmaterialien mit der zuvor beschriebenen Syntheseroute hergestellt. Dabei handelte es sich ausschließlich um binäre 50:50-Mischoxidschichten mit den in Tabelle 2-2 aufgeführten Elementen. Die genauen Belegungspläne mit allen synthetisierten Verbindungen befinden sich im Anhang (Kapitel 6.4).

Tabelle 2-2: Zusammensetzungen der Startbibliotheken

Bibliotheken 1-4	Zusammensetzung
$E_{50}E'_{50}$	mit E bzw. E' = Al, Ba, Bi, Co, Fe, La, Mg, Mn, Nd, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Y, Zn, Yb, V, Mo, W, Ca

2.3.2 Untersuchung der Bibliotheksgeneration I

Wie in Abschnitt 2.2 bereits erläutert wurde, wird die automatisierte Ultraschall-Piezomodemessung bei einer festen Frequenz, der Kontaktresonanzfrequenz einer der Schichten, für alle untersuchten Materialien einer Bibliothek durchgeführt. Diese Kontaktresonanzfrequenz muss wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben vor jeder Messung manuell ermittelt und eingestellt werden. Um diese auszuwählen, wurden daher stichprobenartig einzelne Schichten der Startbibliotheken mit dem Ultraschall-Piezomode untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Kontaktre-

sonanzfrequenzen der unterschiedlichen Materialien voneinander abwichen. Derselbe Federbalken zeigte bei gleicher statischer Auflagekraft und gleichem Schwingungsmodus Kontaktresonanzfrequenzen im Bereich von ~ 260 bis ~ 420 kHz. Dieses Problem gab es bei der PZT-Testbibliothek nicht. Die Kontaktresonanzfrequenzen zwischen den einzelnen Schichten unterschieden sich kaum. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass die Materialien dieser Bibliothek eine ähnliche Matrixzusammensetzung hatten. Die vier hochdiversen Startbibliotheken bestanden aber ausschließlich aus Materialien grundlegend verschiedener Zusammensetzung. Wegen der Unterschiede in den Kontaktresonanzfrequenzen war es nicht möglich, die vier Startbibliotheken automatisiert zu untersuchen. Jede Schicht musste manuell mittels Ultraschall-Piezomode analysiert werden. Ein großes Problem bei der Interpretation des Ultraschall-Piezomode-Signals ist die Tatsache, dass sowohl die elektromechanische Antwort der Oberfläche als auch unerwünschte elektrostatische Kräfte zur gemessenen Piezomode-Amplitude beitragen. Um diesen unerwünschten Einfluss möglichst gering zu halten, wurden alle Bibliotheken vor der Messung sorgfältig geerdet. Eine weitere Schwierigkeit stellt die Rauigkeit der zu vermessenden Proben dar, die auf die Ultraschall-Piezomode-Bilder einen großen Einfluss hat und die Messergebnisse verfälschen kann. Trotz der verwendeten Lock-In-Methoden ist es nicht möglich den topographiebedingten Anteil in den Piezomode-Bildern völlig herauszufiltern. Daher war es bei manchen Proben schwer zu entscheiden, ob piezoelektrisches Verhalten oder die Topographie den Kontrast in den Ultraschall-Piezomode-Bildern verursacht hat. Ab einer gewissen Rauigkeit der Schichten (> 150 nm) stößt die Ultraschall-Piezomode-Messung an ihre Grenzen. Die Ursache des Kontrasts kann dann nicht festgestellt werden.

Diese Tatsache ist vor allem für ein Hochdurchsatzverfahren ein Problem, da hierbei die Synthese der Proben automatisiert über eine einzige Syntheseroute erfolgt, die für viele Elemente zwar zugänglich ist, aber nicht für alle Materialien die gleiche Schichtqualität liefert. Bei einer solchen Hochdurchsatzsynthese ist es unmöglich, bei allen erzeugten Materialverbindungen gute, d.h. für die Kraftmikroskopie-Messung ausreichend glatte Schichten zu erhalten. Für einzelne Schichtzusammensetzungen ist die Optimierung der Schichtqualität umsetzbar, aber für eine derart große Vielzahl von Materialien nicht gleichzeitig realisierbar.

Für nahezu alle Materialien der 4 hochdiversen Startbibliotheken wurden Kontaktresonanzfrequenzen gefunden. Allerdings zeigte ein Großteil der Materialien bei der Ultraschall-Piezomode-Messung keinen Kontrast im Amplituden-Bild. Wie dies bereits in Kapitel 2.2

erläutert wurde, lässt sich dennoch das Vorhandensein von piezoelektrischen Eigenschaften nicht ausschließen. Trotzdem wurden diese Schichten im weiteren Hochdurchsatzverfahren nicht mehr berücksichtigt. In manchen Fällen waren die Schichten so rau, dass sie im Amplituden-Bild einen Kontrast zeigten, der dann aber sehr gut mit der Topographie-Aufnahme korrelierte, d.h. hohe, helle Bereiche im Topographie-Bild erscheinen ebenfalls hell in der dazugehörigen Piezomode-Aufnahme und dunkle, tiefe Bereiche im Topographie-Bild erscheinen ebenfalls dunkel in der Piezomode-Aufnahme. Diese Auswahlkriterien haben den Nachteil, dass möglicherweise piezoelektrische Materialien ausgeschlossen und somit nicht entdeckt werden. Allerdings ist es für ein Hochdurchsatzscreening wichtig, schnelle Ergebnisse zu erzielen. Es ist nicht sinnvoll, jede einzelne Probe intensiv zu untersuchen.

Durch das Abrastern der Oberfläche wird die Spitze des Federbalkens abgenutzt. Dabei verändert sie sich während der Messung kontinuierlich. Um zu überprüfen, ob eine Spitze nach einigen Messungen noch weiter verwendet werden kann, wurde als Referenzmaterial PIC151, ein von der Firma PI Ceramics hergestelltes PZT-Volumenmaterial, vermessen.

Nach den zuvor erläuterten Auswahlbedingungen zeigten von den 333 untersuchten Schichten der Startbibliotheken 5 Materialien einen Kontrast im Ultraschall-Piezomode-Bild, der auf piezoelektrisch aktive Bereiche schließen lässt. Bei diesen Materialien handelt es sich um die Mischoxide $\text{Al}_{50}\text{Ba}_{50}$, $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ und $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$.

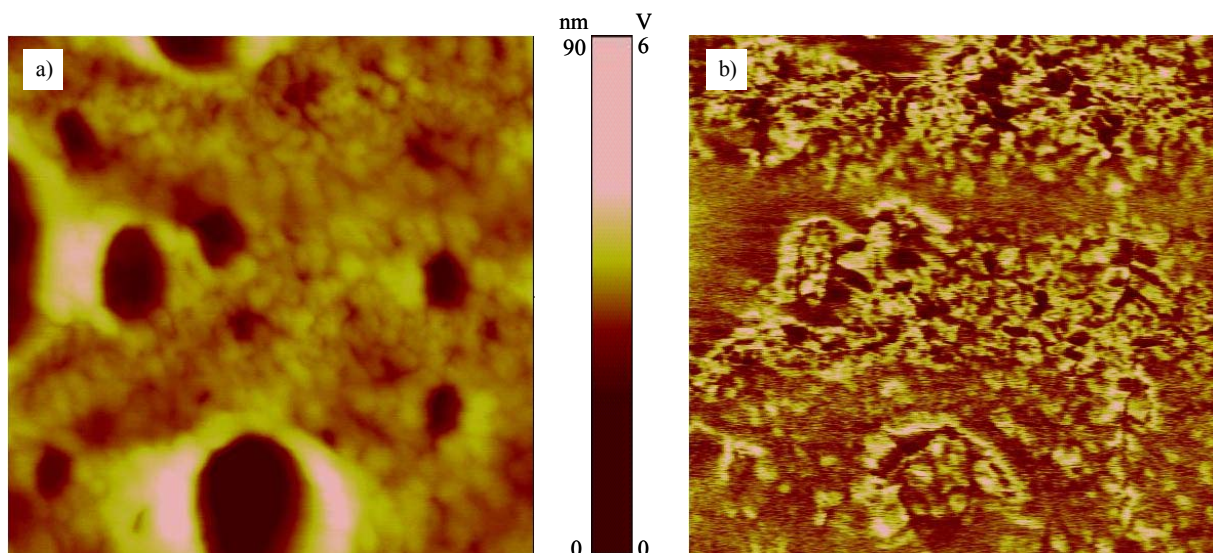


Abbildung 2-7: $\text{Al}_{50}\text{Ba}_{50}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 322,9$ kHz, Anregungsspannung 4 V, Federkonstante $k_F = 2,4$ N/m, $2,9 \times 26 \times 223 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

Abbildung 2-7 zeigt a) die Topographie- und b) die Ultraschall-Piezomode-Aufnahme der $\text{Al}_{50}\text{Ba}_{50}$ -Schicht. Im Topographie-Bild (Abbildung 2-7 a)) sind viele dunkle und somit tiefe Bereiche zu erkennen, die in der Ultraschall-Piezomode-Aufnahme (Abbildung 2-7 b)) keine einheitliche Helligkeit, sondern Kontrast zeigen. Dies ist ein Zeichen für Piezoaktivität. Im Ultraschall-Piezomode-Bild (Abbildung 2-7 b)) spiegelt sich aufgrund der relativ großen Rauigkeit der Schicht (ca. 90 nm) auch ein Teil der Topographie wider. In den folgenden Abbildungsbeschreibungen sind die Federkonstante und die effektiven Geometriedaten des verwendeten Federbalkens angegeben.

Eine Topographie-Aufnahme und das dazugehörige Ultraschall-Piezomode-Bild der $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$ -Schicht wird in Abbildung 2-8 gezeigt. Die Schicht hat wie die Höhenskala der Topographie-Aufnahme (Abbildung 2-8 a)) belegt, eine verhältnismäßig geringe Rauigkeit. Im Ultraschall-Piezomode-Bild (Abbildung 2-8 b)) ist ein starker Kontrast zu erkennen. Die Ultraschall-Piezomode-Aufnahme ist vom Topographie-Bild weitgehend unabhängig, was auf piezoelektrisches Verhalten des Materials schließen lässt. Bismut-Vanadate sind für ihre piezoelektrischen Eigenschaften bekannt [108]. Die Tatsache, dass sie mit Hilfe dieses Verfahrens als piezoelektrisch identifiziert wurden, belegt wieder die Nützlichkeit des verwendeten Verfahrens bei der Suche nach piezoelektrischen Materialien.

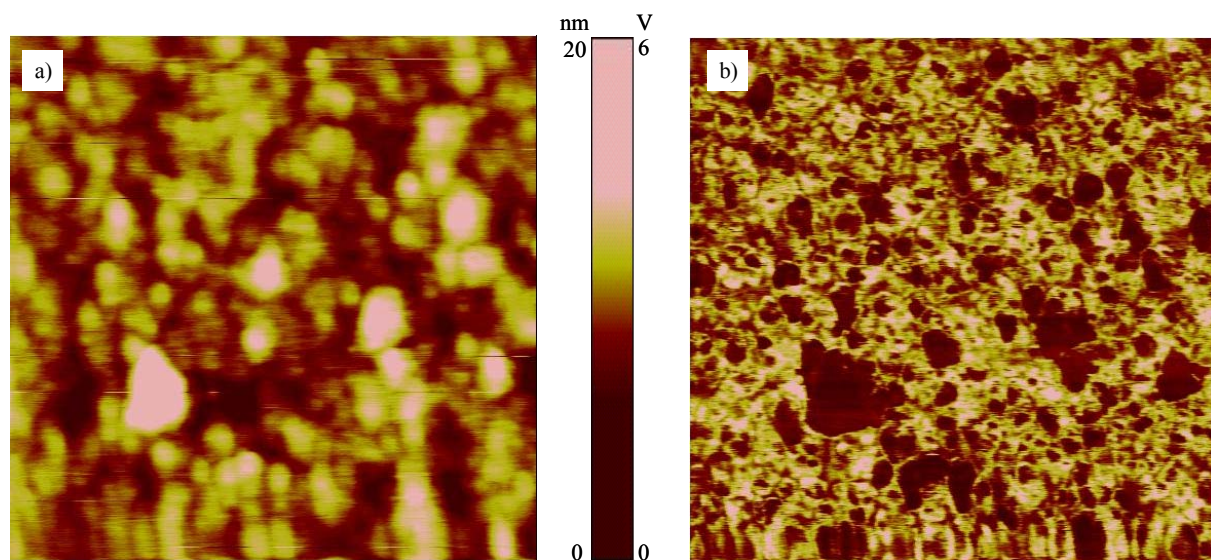


Abbildung 2-8: $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 347,4$ kHz, Anregungsspannung 4 V, Federkonstante $k_F = 2,4$ N/m, $2,9 \times 26 \times 223 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

Auch die Messungen an der $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ -Schicht, wie sie in Abbildung 2-9 zu sehen sind, zeigen, dass die Schicht sehr wahrscheinlich piezoelektrische Eigenschaften besitzt.

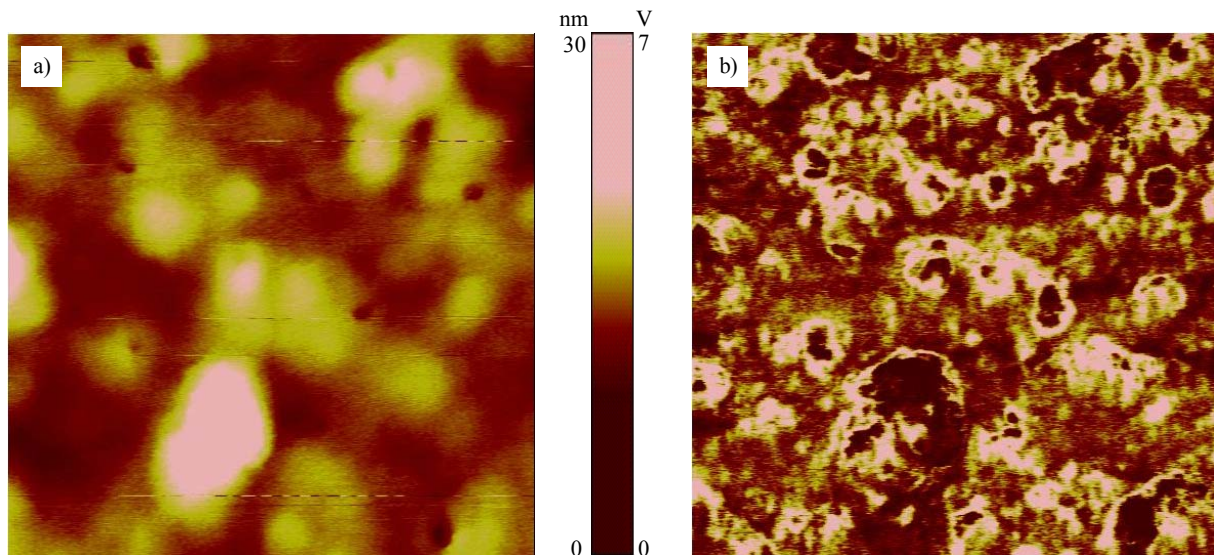


Abbildung 2-9: $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 347,4$ kHz, Anregungsspannung 4 V, Federkonstante $k_F = 2,4$ N/m, $2,9 \times 26 \times 223 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

Mit einer Rauigkeit von etwa 30 nm wie aus der Topographie-Aufnahme (Abbildung 2-9 a)) zu erkennen ist, handelt es sich ebenfalls um eine recht glatte Schicht. Der Kontrast im Ultraschall-Piezomode-Bild (Abbildung 2-9 b)) ist stark und teilweise vom Höhen-Bild unabhängig. Auch Cobalt-Ferrate sind bereits für ihre piezoelektrischen Eigenschaften bekannt [109], auch sie konnten mit Hilfe dieses Verfahrens ausfindig gemacht werden.

Neben den hier bereits vorgestellten Schichtmaterialien $\text{Al}_{50}\text{Ba}_{50}$, $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$ und $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ zeigten die Schichten $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ und $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$ ebenfalls einen Kontrast in den Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen, der nicht mit der Topographie korrelierte und wurden als piezoelektrisch aktive Materialien eingestuft. Auch die $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ -Probe zeigte zwar eine relativ hohe Rauigkeit (ca. 150 nm). Das Ultraschall-Piezomode-Bild korreliert nur schwach mit der Topographie-Aufnahme, was auf piezoelektrische Eigenschaften hinweist. Bismut-Zink-Oxid-Verbindungen sind ebenfalls bereits für ihre Piezoaktivität bekannt [110]. Einen starken Kontrast findet man auch bei der $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$ -Probe. Auch hier zeigt die Höhenskala mit etwa 120 nm eine hohe Rauigkeit an. Diese 5 binären Mischoxide wurden als Leitverbindungen der Generation II ausgewählt. Von diesen 5 Leitverbindungen sind 3 bereits für ihre piezoelektrischen Eigenschaften bekannt, diese Tatsache bestätigt, dass der Ultraschall-Piezomode als Screeningmethode sehr gut geeignet ist.

2.4 Kombinatorische Experimente an der Schichtbibliothek der Generation II

2.4.1 Synthese der Bibliotheksgeneration II

In der Schichtbibliotheksgeneration II wurden die gefundenen Leitverbindungen $\text{Al}_{50}\text{Ba}_{50}$, $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ und $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$ über ihren gesamten Zusammensetzungsbereich in 10 Mol-%-Schritten variiert (siehe Tabelle 2-3), um so die binäre Zusammensetzung zu finden, die die größte Piezoaktivität zeigt. Auch hierzu ist ein genauer Belegungsplan in Kapitel 6.4 im Anhang zu finden.

Tabelle 2-3: Zusammensetzungen der Schichtbibliotheksgeneration II

Bibliothek Nr.5	Zusammensetzung
$\text{E}_x\text{E}'_{100-x}$	mit E bzw. $\text{E}' = \text{Al, Ba, Bi, V, Fe, Co}$ und $x = 10, 20, 30, 40, 60, 70, 80, 90$

2.4.2 Untersuchung der Bibliotheksgeneration II

Bei der Untersuchung der Startbibliotheken konnte keine automatisierte Messung durchgeführt werden, da die verschiedenen Materialzusammensetzungen stark unterschiedliche Kontaktresonanzfrequenzen zeigten. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben wird, ist es mit dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau auch möglich, Amplitude und Schwingungssignal der Blattfeder über eine Einheit aus Oszilloskop und Computer als Spektren darzustellen. Um die unterschiedlichen Kontaktresonanzfrequenzen näher zu untersuchen, wurden bei der Schichtbibliotheksgeneration II zusätzlich zu den Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen auf allen Schichten an verschiedenen Punkten auch Spektren aufgenommen. Bei der Aufnahme eines Spektrums befindet sich der Federbalken in Kontakt mit der Probe. Die Position wird nicht verändert. Bei konstanter Anregungsamplitude durchläuft der Funktionsgenerator einen zuvor eingestellten Frequenzbereich (Sweepmodus). Anschließend wird die Kontaktresonanzfrequenz vom Computer als Spektrum ausgegeben und ist in Abbildung 2-10 als Kreis zu sehen. Im Anschluss wurde mit dem identischen Federbalken die Kontaktresonanzfrequenz im Kraft-Abstands-Kurven-Modus des Rasterkraftmikroskops bestimmt, wie es üblicherweise bei der Ultraschall-Piezomode-Messung gemacht wird. Diese gemessenen Kontaktresonanzfrequenzen sind in Abbildung 2-10 als schwarze Dreiecke dargestellt. Dabei zeigte sich, dass die aus

den Spektren erhaltenen Kontaktresonanzfrequenzen sich stets von den Kontaktresonanzfrequenzen, die aus der Kraft-Abstands-Kurve während der Ultraschall-Piezomode-Aufnahme ermittelt wurden, unterschieden.

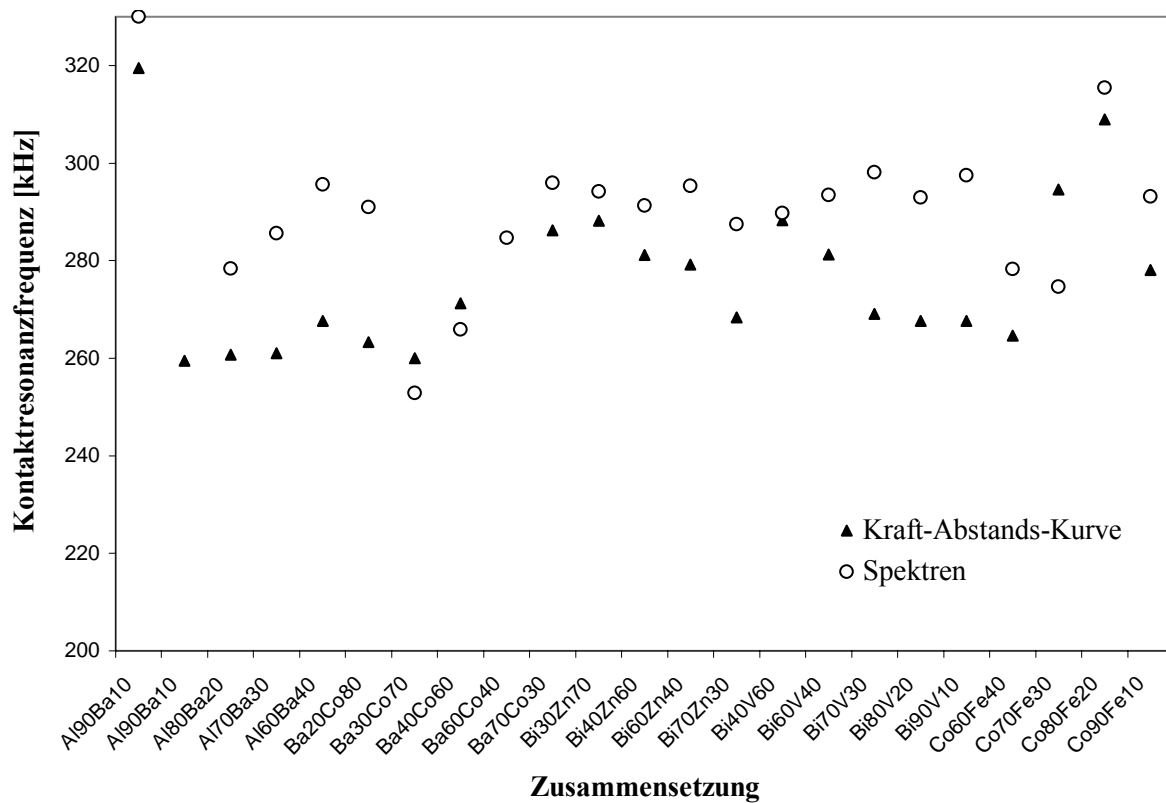


Abbildung 2-10: Vergleich der Kontaktresonanzfrequenzen wie im Kraft-Abstands-Kurven-Modus bzw. bei der Spektren-Messung gefunden wurden

Abbildung 2-10 zeigt die Kontaktresonanzfrequenzen verschiedener Materialien, die mit dem selbem Federbalken, allerdings auf die zuvor beschriebenen unterschiedlichen Vorgehensweisen gemessen wurden. Die Abweichungen zwischen den unterschiedlich bestimmten Kontaktresonanzfrequenzen sind in einigen Fällen sehr groß. Die maximale Abweichung im Fall der $Bi_{10}V_{90}$ -Probe beträgt etwa 30 kHz. Die kleinste Abweichung, die bei der $Bi_{40}V_{60}$ -Probe zu finden ist, beträgt 1,4 kHz. Es scheint also einen Unterschied zu machen, ob die Kontaktresonanzfrequenz tatsächlich auf einem Punkt der Probe, wie während der Spektren-Messung, oder im Kraft-Abstands-Kurven-Modus, wo die Spitze ständig an die Probe angenähert und wieder entfernt wird, bestimmt wird. Die Kontaktresonanzfrequenz hängt von der Elastizität einer Probe und den wirkenden Adhäsionskräften ab, sie ist somit materialspezifisch. Dadurch erklärt sich auch die große Variationsbreite der hier gemessenen Kontaktresonanzfrequenzen.

In Abbildung 2-11 sind die mit demselben Federbalken gemessenen Kontaktresonanzfrequenzen von unterschiedlichen Proben gezeigt. Vergleicht man die einzelnen Materialien anhand der gemessenen Kontaktresonanzfrequenzen miteinander, stellt man fest, dass es Materialklassen gibt, bei denen die prozentuale Änderung der Zusammensetzung der Komponenten kaum Einfluss auf die Resonanzfrequenz zu haben scheint, wie z.B. im Falle der BiV-Proben. Bei anderen Materialien, wie beispielsweise bei den BaCo-Proben, ist die Änderung sehr groß. Betrachtet man Proben unterschiedlicher Elementzusammensetzung, so stellt man fest, dass sich die Kontaktresonanzfrequenzen der BiZn- und der BiV-Schichten stark gleichen. Ein Grund hierfür könnte sein, dass beide Materialien das Element Bismut enthalten und somit ihre Zusammensetzung nicht völlig unterschiedlich ist. Auch der Verlauf der Kontaktresonanzfrequenzen der AlBa- und BaCo-Proben ist sehr ähnlich. Hier ist zunächst ein starker Abfall und dann wieder ein Anstieg der Frequenzen in der Abbildung 2-11 zu sehen. Vergleicht man nun Materialien miteinander, die kein gemeinsames Element haben, z.B. die BaCo-Probe mit der BiZn-Probe, so kommt es auf die tatsächliche Zusammensetzung der Proben an, die man miteinander vergleicht. So beträgt der Frequenzunterschied zwischen der $Ba_{30}Co_{70}$ -Schicht und der $Bi_{30}Zn_{70}$ -Probe etwa 41 kHz, wohingegen der Unterschied zwischen der $Ba_{70}Co_{30}$ -Probe und der $Bi_{70}Zn_{30}$ -Schicht mit ca. 9 kHz sehr klein ist. Die Kontaktresonanzfrequenzen der Schichten $Al_{50}Ba_{50}$, $Ba_{50}Co_{50}$, $Bi_{50}Zn_{50}$ und $Bi_{50}V_{50}$ sind in Abbildung 2-11 nicht enthalten, da diese Schichten sich auf der Vorgängerbibliothek befanden und mit einem anderen Federbalken vermessen wurden.

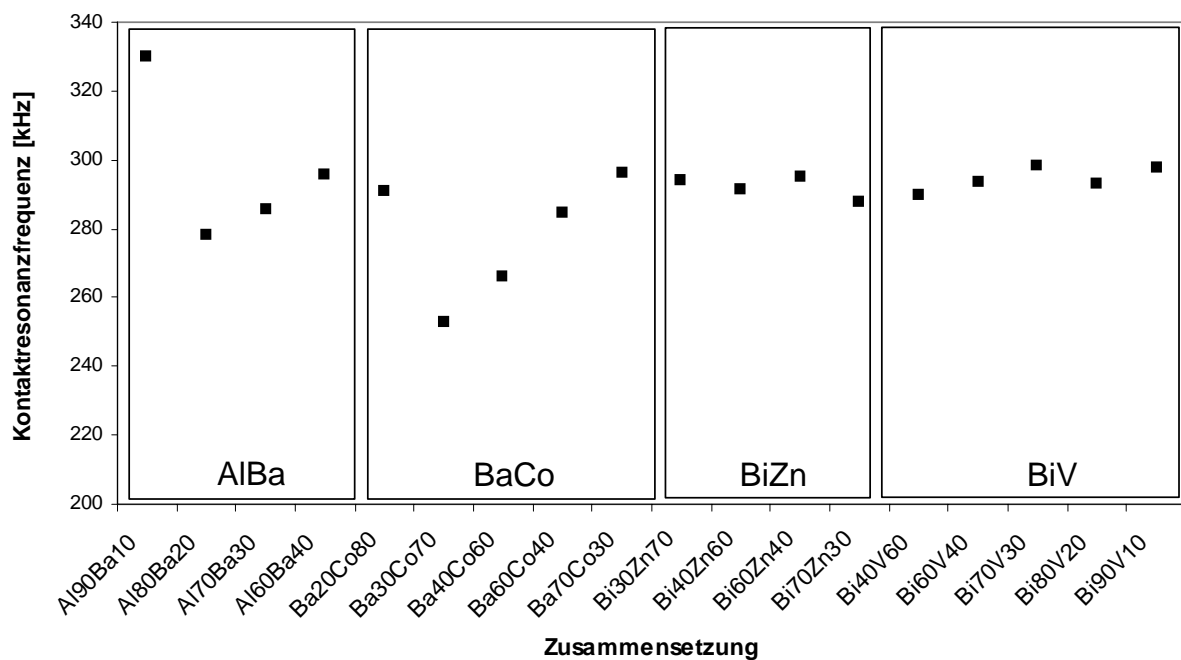


Abbildung 2-11: Im Kraft-Abstands-Kurven-Modus gemessene Kontaktresonanzfrequenzen für verschiedene Materialien

2.4.3 Auswertung der Ultraschall-Piezomode-Bilder

Bei der Untersuchung der vier hochdiversen Bibliotheken mit binären Mischoxid-Filmen der Generation I zeigten nur wenige Proben einen Kontrast in den Ultraschall-Piezomode-Bildern. Bei der Auswertung der Bilder wurde als erstes Kriterium für Piezoaktivität das Vorhandensein von Kontrast im Amplitudenbild herangezogen. Als zweites Kriterium zur Feststellung der piezoelektrischen Eigenschaften diente ein subjektiver Vergleich der Topographie-Aufnahme mit dem dazugehörigen Ultraschall-Piezomode-Bild. Korrelierte das Amplitudenbild nicht oder nur teilweise mit der Topographie-Aufnahme wurden die Materialien als piezoelektrisch aktiv eingestuft.

Diese einfachen Kriterien zur Bestimmung der Piezoaktivität reichten bei der Schichtbibliotheksgeneration II nicht mehr aus. Fast alle Zusammensetzungen dieser Generation zeigten einen Kontrast in den Ultraschall-Piezomode-Bildern. Um eine Aussage darüber treffen zu können, welches Material aktiver als ein anderes ist, kann die Voltskala der Ultraschall-Piezomode-Bilder nicht herangezogen werden, da die Anregungsspannung des Funktionsgenerators und die Verstärkung des Lock-In-Verstärkers in die Betrachtung mit einbezogen werden müssen. Die verwendete Anregungsspannung und der Lock-In-Verstärker wurden bei jeder Messung neu eingestellt, um ein optimales Bild zu erhalten. Da sie nicht bei allen Messungen gleich waren, müssen diese Einstellungen für jedes Bild gesondert einbezogen werden, um den tatsächlichen Kontrast in den Ultraschall-Piezomode-Bildern bestimmen zu können.

Da der Kontrast der Ultraschall-Piezomode-Bilder ein Maß für die Piezoaktivität der Materialien ist, wird er zur Bewertung der piezoelektrischen Materialien herangezogen. Zur Ermittlung der Kontraststärke werden die Ultraschall-Piezomode-Bilder wie in der Digitalfotografie mit einer Histogramm-Funktion ausgewertet, mit der sich die statistischen Verteilungen der Farbwerte eines Bildes anzeigen lassen.

Mittlerweile bieten sämtliche gängigen Bildbearbeitungsprogramme die Möglichkeit, statistische Häufigkeitsverteilungen der Farbwerte eines Bildes anzeigen zu lassen. Dabei zeigt ein scharfer, symmetrischer Peak im Histogramm schwachen Kontrast (siehe Abbildung 2-12) und eine breite Verteilung oder mehrere Peaks starken Kontrast an (siehe Abbildung 2-13).

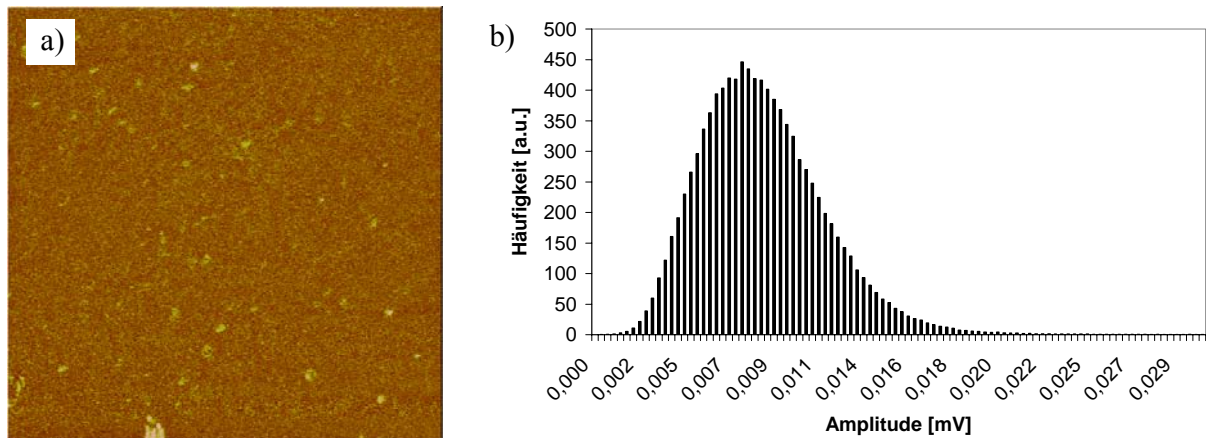


Abbildung 2-12: a) Kontrastarme Ultraschall-Piezomode-Aufnahme einer $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}$ -Schicht, Bildgröße $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ und b) dazugehörige Histogramm-Verteilung

Allerdings konnte für unsere Zwecke die Histogramm-Funktion eines gängigen Bildbearbeitungsprogramms nicht benutzt werden, da, wie schon erwähnt, nicht die reinen Farbwerte der Ultraschall-Piezomode-Bilder zum Vergleich der Kontraststärke herangezogen werden können, sondern auf Anregungsamplitude und Verstärkung des Lock-In bezogen werden müssen.

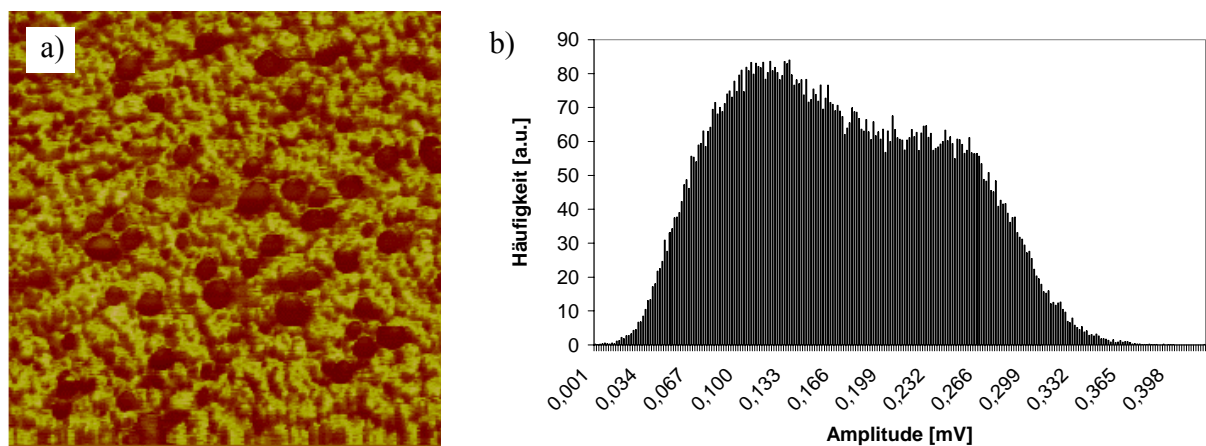


Abbildung 2-13: a) Kontrastreiche Ultraschall-Piezomode-Aufnahme einer $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{40}$ -Schicht, Bildgröße $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ und b) dazugehörige Histogramm-Verteilung

Da kein Bildbearbeitungsprogramm zur Verfügung stand, das neben der Ausgabe des erstellten Histogramms auch die Berechnung der Histogramm-Funktion ermöglichte, musste zunächst ein Programm geschrieben werden, welches die Informationen aus den gemessenen Ultraschall-Piezomode-Bildern in Histogramme umwandeln kann und diese anschließend auswertet. Die Rohdaten der Ultraschall-Piezomode-Bilder können von der Kraftmikroskop-Software Nanoscope III 5.12r3 des D3000 als ASCII-Files ausgegeben werden. Woong Sik Su hat ein MATLAB basiertes Programm geschrieben, welches diese ASCII-Daten einlesen

und bearbeiten kann. Das Programm begrenzt zunächst alle Bilder auf die gleiche Zahl an Bildpunkten. Dies ist erforderlich, da Bilder unterschiedlicher Größe aufgenommen wurden. Die Spannungswerte aus den Messungen werden anschließend mit der Anregungsspannung des Funktionsgenerators multipliziert und durch die Verstärkung des Lock-In-Verstärkers dividiert, um eine Korrektur bzgl. der unterschiedlichen Anregungsspannungen und Verstärkungen durchzuführen. Abschließend führt das Programm eine Normierung der Daten durch, indem alle Werte durch die Gesamtzahl der Bildpunkte dividiert werden.

Die Auswertung der Histogramme und somit die Bestimmung der Kontraststärke in den Ultraschall-Piezomode-Bildern erfolgte über die Form des Histogramms. Zur Beurteilung der Peaks in einem Histogramm wurde auf ein ähnliches Verfahren zurückgegriffen wie es auch in der Chromatographie zur Auswertung von Peaks verwendet wird. Hierbei wird die Peak-symmetrie als Maß der Güte von Peaks verwendet.

Hat ein Bild wenig Kontrast, so stellt sich dies, wie bereits erwähnt, mit einem recht schmalen Peak im Histogramm dar. Zudem besitzt dieser Peak idealerweise die Form einer Gauß'schen Glockenkurve, d.h. er ist symmetrisch. Bei einem kontrastreichen Bild hingegen erscheinen mehrere Peaks, die auch voneinander überlagert sein können und dabei einen breiten Peak bilden. In diesem Fall erscheinen die Peaks asymmetrisch.

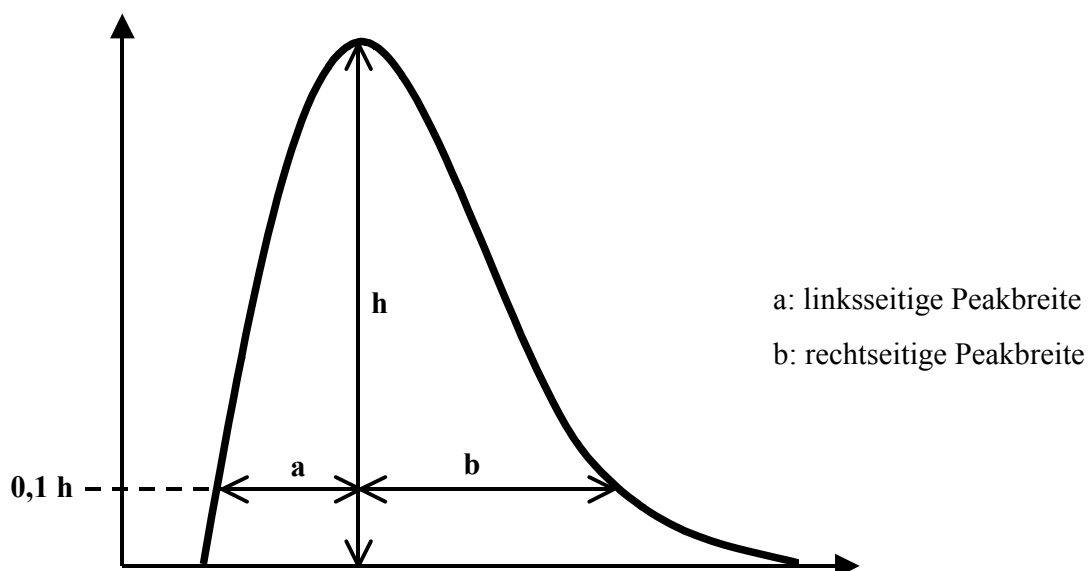


Abbildung 2-14: Skizze zur Auswertung der Histogramm-Peaks

Um ein Maß für die Peaksymmetrie zu finden, wird in der Chromatographie der sogenannte Tailling-Faktor bestimmt. Um ihn zu ermitteln, fällt man vom Peakmaximum das Lot zur Ba-

sislinie. In 10% der Peakhöhe misst man die Abstände zur Peakfront a und zur zum Peakende b (siehe Abbildung 2-14). Anschließend wird der Quotient der beiden Werte gebildet. Ein idealer „Gauß-Peak“ erreicht dabei den Wert 1, Werte über 1 bedeuten, dass der Frontanstieg des Peaks steiler ist als der Peakabfall und Werte unter 1 bedeuten den umgekehrten Fall.

Für die Beurteilung des Kontrasts in den Ultraschall-Piezomode-Bildern wurde die Differenz der rechtseitigen und der linkseitigen Peakbreite ($b-a$) bei 10% Peakhöhe herangezogen. Je größer diese Differenz ist, desto unsymmetrischer ist der Peak und desto stärker ist der Kontrast. Zusätzlich wird auch die Gesamtbreite des Peaks ($a+b$) ebenfalls in 10% Peakhöhe betrachtet, handelt es sich um einen sehr breiten Peak, ist das auch ein Maß für starken Kontrast.

HERBER et al. untersuchten zahlreiche PZT-Filme mittels Piezomode-Rasterkraftmikroskopie [98]. Dabei verwendeten sie für die Auswertung ihrer Piezomode-Bilder ein ähnliches Verfahren, indem sie diese ebenfalls mit einer Histogramm-Funktion auswerteten. Die mit diesem Verfahren bestimmten Parameter zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen dem Kontrast der Piezomode-Bilder und der piezoelektrischen Konstanten des Materials.

2.4.4 Histogramm-Auswertung der Bibliotheksgeneration II

Um eine korrekte Auswertung des Kontrasts mit Hilfe der Histogramme zu gewährleisten, ist es wichtig, dass nur Vergleiche zwischen Ultraschall-Piezomode-Bildern gleicher Größe (d.h. gleicher Pixelgröße) miteinander angestellt werden, da natürlich die Auflösung der Bilder bei der Kontrastbewertung eine große Rolle spielt.

In der folgenden Abbildung sind die $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration II nach der Differenz aus rechtsseitiger und linksseitiger Peakbreite ($b-a$) in 10%-Peakhöhe sortiert dargestellt. Als weiteres Kriterium wird auch die gesamte Peakbreite ($a+b$) betrachtet. Nach dieser Art der Histogramm-Auswertung werden alle Ultraschall-Piezomode-Bilder beurteilt, um eine Reihenfolge der Piezoaktivität der Materialien, ein so genanntes Ranking, abzuschätzen. Im folgenden Text bezieht sich die Aussage starker oder schwacher Kontrast im Piezomode-Bild demnach immer auf den Wert der Differenz ($b-a$). Alle getroffenen Aussagen bezüglich der Piezoaktivität der Materialien beziehen sich auf die Ergebnisse dieses Auswerteverfahrens.

Wie in der Abbildung 2-15 zu sehen ist, haben die Schichten mit dem stärksten Kontrast im Ultraschall-Piezomode-Bild die Zusammensetzungen: $\text{Al}_{40}\text{Ba}_{60}$, $\text{Bi}_{10}\text{V}_{90}$, $\text{Al}_{30}\text{Ba}_{70}$, $\text{Bi}_{20}\text{V}_{80}$ und $\text{Bi}_{30}\text{V}_{70}$, sie befinden sich im Ranking der Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder auf den Plätzen 1 bis 5. Die Auswertung beinhaltet nicht die Schichten $\text{Al}_{50}\text{Ba}_{50}$, $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ und $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$, die sich auf der Vorgängerbibliothek befanden, da von deren Messungen keine Rohdaten abgespeichert wurden.

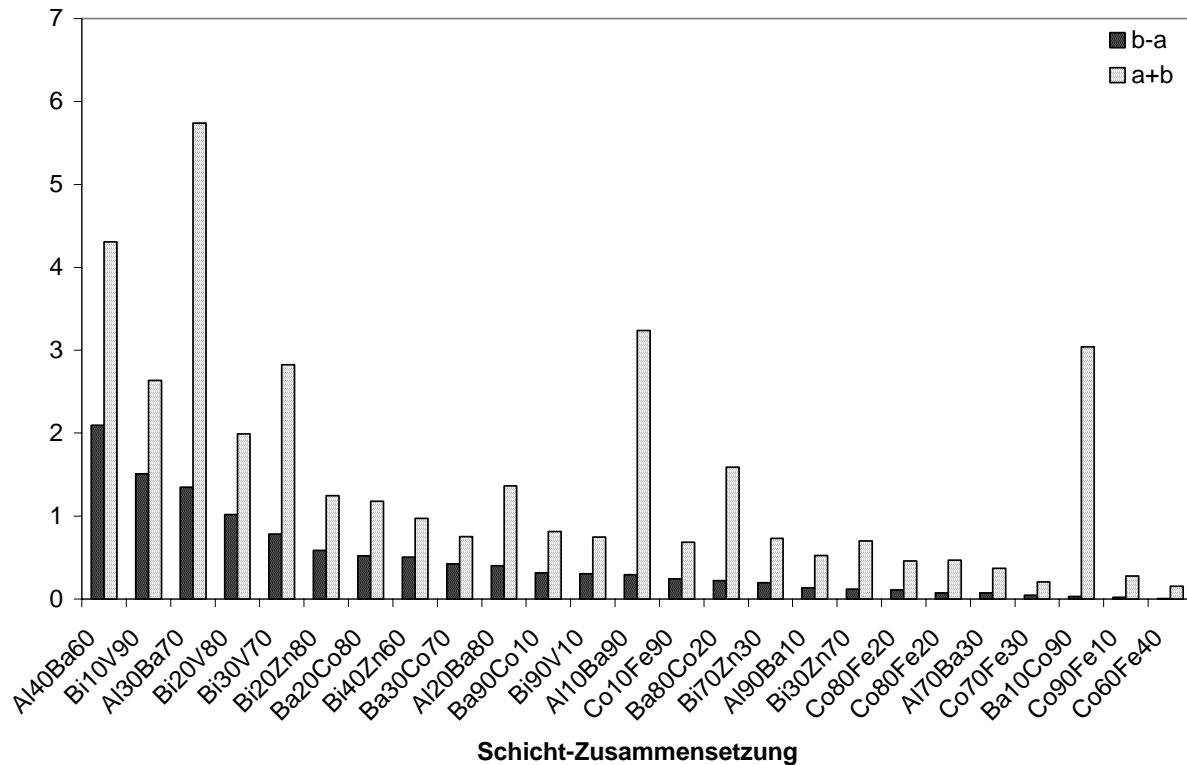


Abbildung 2-15: Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration II

Daher wurden diese Verbindungen als Leitverbindungen für die nachfolgende Dotierbibliothek ausgewählt. Die Schicht mit der Zusammensetzung $\text{Al}_{10}\text{Ba}_{90}$ befindet sich bei der Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach dem Kriterium (b-a) nur auf einem mittleren Platz, wurde aber aufgrund des guten (a+b)-Wertes und der Tatsache, dass diese Zusammensetzung bei der Auswertung $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Bilder auf Platz 3 im Ranking auftaucht auch als Leitverbindung für die Dotierbibliothek ausgewählt.

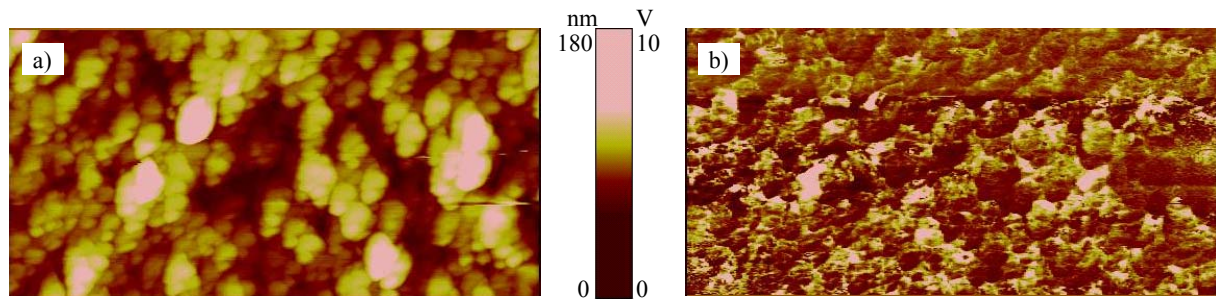


Abbildung 2-16: $\text{Bi}_{10}\text{V}_{90}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 298,8 \text{ kHz}$, Anregungsspannung 4 V , Federkonstante $k_F = 1,3 \text{ N/m}$, $2,4 \times 27 \times 226 \text{ }\mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $5 \times 2,5 \text{ }\mu\text{m}^2$

In Abbildung 2-16 sind die Topographie- und die Ultraschall-Piezomode-Aufnahme der $\text{Bi}_{10}\text{V}_{90}$ -Schicht zu sehen. Diese Schicht wurde als Beispiel für eine Messung mit starkem Kontrast in der Ultraschall-Piezomode-Aufnahme (Abbildung 2-16 b)) ausgewählt. Die $\text{Bi}_{10}\text{V}_{90}$ -Schicht belegt im Ranking der Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$ -Bilder den 2. Platz. Aus der Topographie-Aufnahme (Abbildung 2-16 a)) ist zu erkennen, dass diese Schicht eine sehr hohe Rauigkeit (ca. 180 nm) hat.

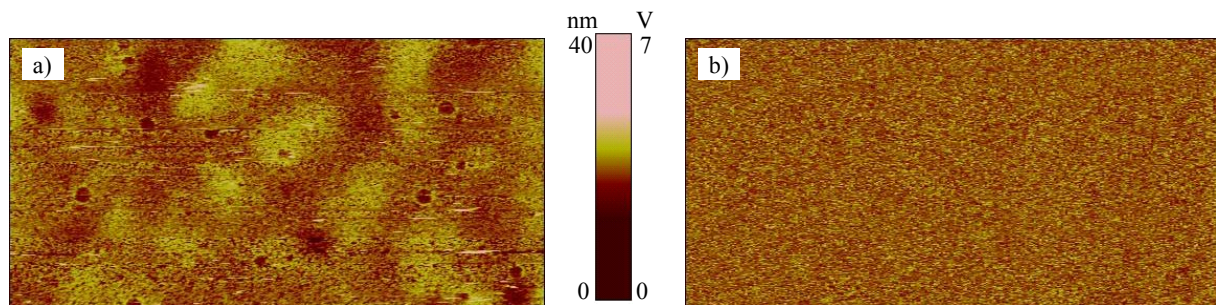


Abbildung 2-17: $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 278,0 \text{ kHz}$, Anregungsspannung 4 V , Federkonstante $k_F = 1,4 \text{ N/m}$, $2,4 \times 27 \times 226 \text{ }\mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $5 \times 2,5 \text{ }\mu\text{m}^2$

Zum Vergleich werden in Abbildung 2-17 die Topographie- und Ultraschall-Piezomode-Aufnahme einer Schicht mit schwachem Kontrast im Amplituden-Bild (Abbildung 2-17 b)) gezeigt. Es handelt sich dabei um die Messungen an der $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}$ -Schicht, die im Ranking der $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$ -Bilder den vorletzten Platz besetzt. Diese Schicht ist vergleichsweise glatt mit einer Rauigkeit von nur ca. 40 nm (Abbildung 2-17 a)).

In Abbildung 2-18 sind die Histogramm-Auswertungen der $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Elementzusammensetzung geordnet dargestellt. Dabei steigt die Konzentration des zuerst aufgeführten Elements in der Verbindung von links nach rechts an.

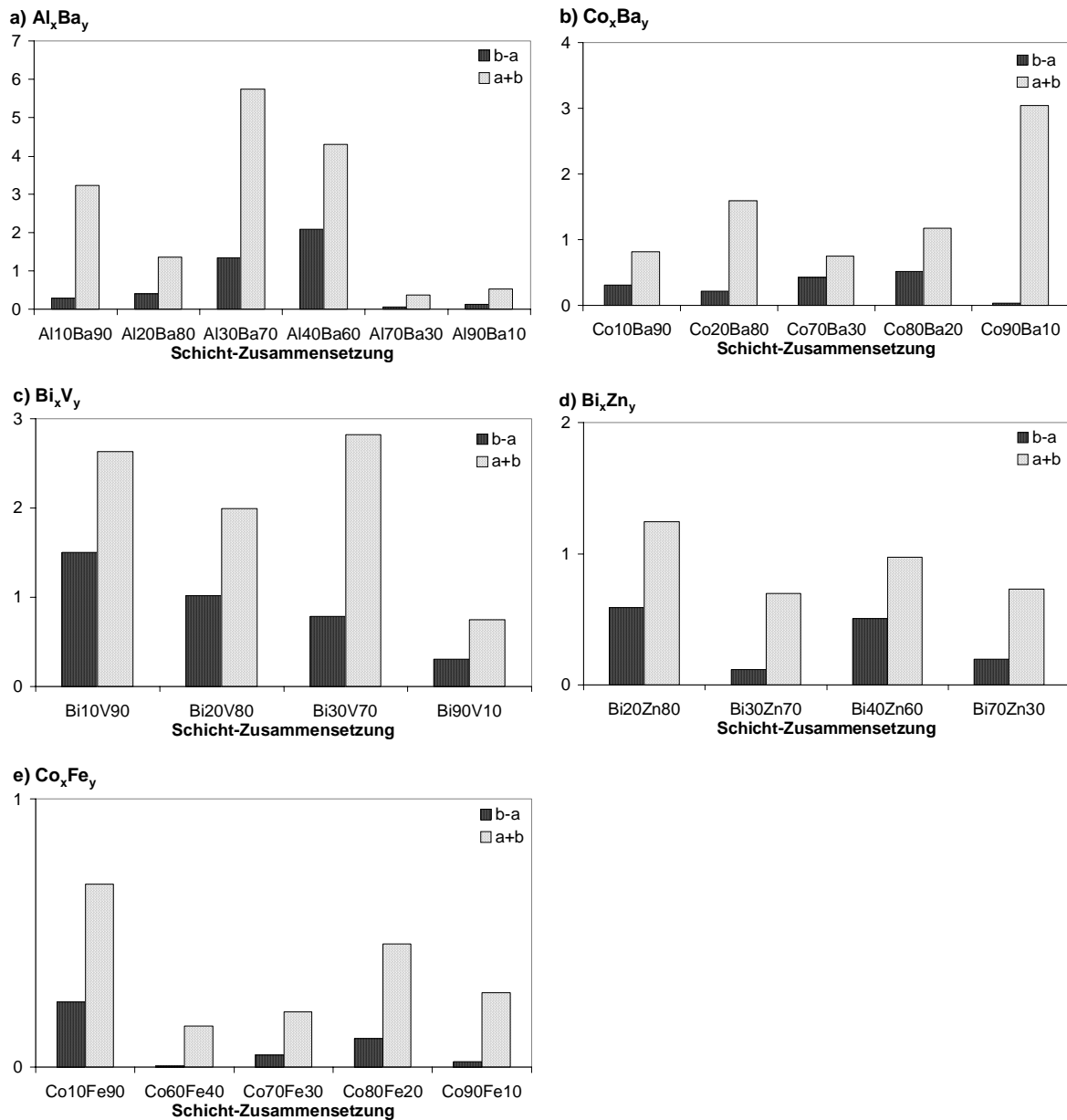


Abbildung 2-18: Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration II nach Elementzusammensetzung

Die Al_xBa_y -Verbindungen mit einem Al-Gehalt unter 50 Mol-% zeigen eine größere Piezoaktivität als die Verbindungen mit 70 und 90 Mol-% Al (siehe Abbildung 2-18 a)). Wie in Abbildung 2-18 c) zu sehen ist, führt eine zunehmende Bi-Konzentration zu einer Abnahme des Kontrasts in den Ultraschall-Piezomode-Bildern der Bi_xV_y -Schichten. Ein Zusammenhang zwischen Bi-Konzentration und Piezoaktivität kann bei den Bi_xZn_y -Verbindungen dagegen nicht festgestellt werden (siehe Abbildung 2-18 d)). In den Abbildung 2-18 b) und e) zeigen die Co-haltigen Verbindungen ebenfalls keinen eindeutigen Trend bzgl. Co-Konzentration und Piezoaktivität. Sowohl die Verbindungen mit 10 Mol-% als auch mit 90 Mol-% zeigen einen guten Kontrast.

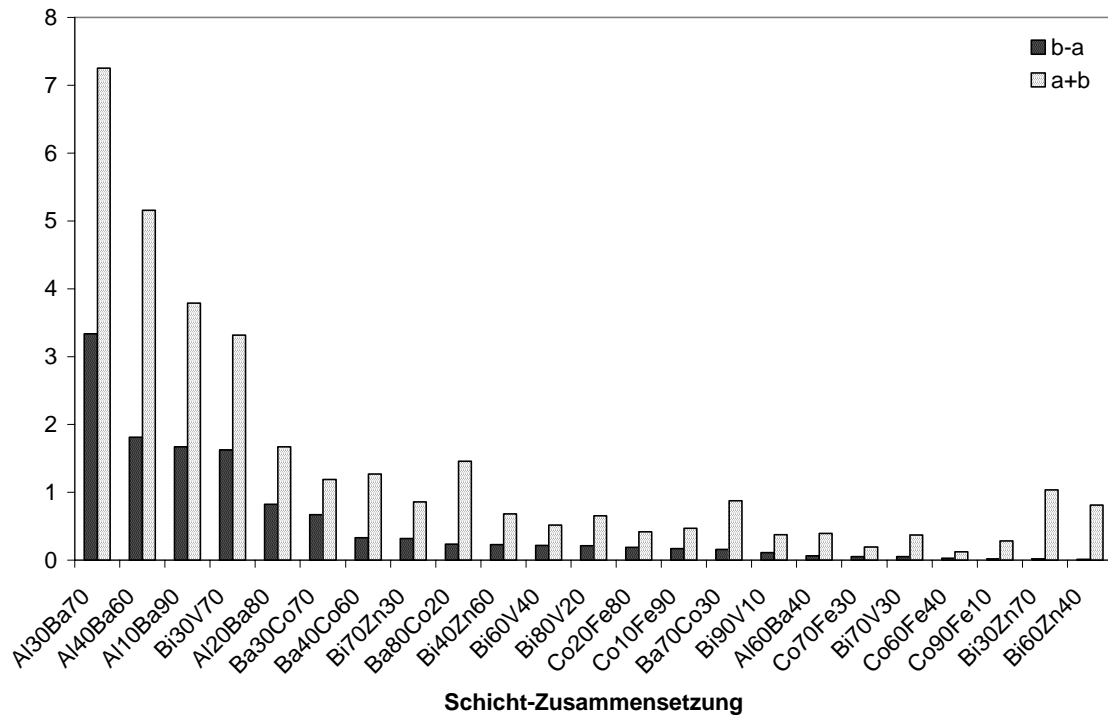


Abbildung 2-19: Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration II

In Abbildung 2-19 ist die Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen dargestellt. Ein Vergleich der Abbildung 2-15 und Abbildung 2-19 zeigt, dass die Übereinstimmung der Reihenfolge der Kontrastintensitäten bei den $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bildern mit den $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Bildern recht gut ist. Die Zusammensetzungen $\text{Al}_{40}\text{Ba}_{60}$, $\text{Al}_{30}\text{Ba}_{70}$ und $\text{Bi}_{30}\text{V}_{70}$ kommen bei beiden Rankings unter die ersten 5. Von der $\text{Bi}_{10}\text{V}_{90}$ - und der $\text{Bi}_{20}\text{V}_{80}$ -Schicht existieren leider keine $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen.

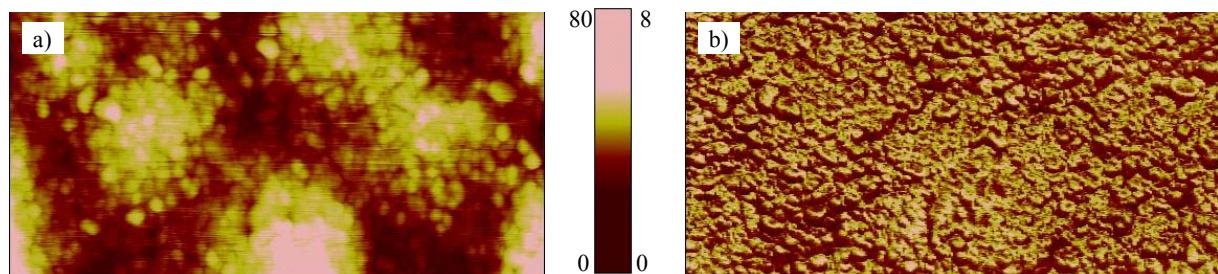


Abbildung 2-20: $\text{Al}_{10}\text{Ba}_{90}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 252,1 \text{ kHz}$, Anregungsspannung 4 V , Federkonstante $k_F = 1,3 \text{ N/m}$, $2,4 \times 27 \times 226 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 1 \mu\text{m}^2$

Das Topographie- und das Ultraschall-Piezomode-Bild in Abbildung 2-20 zeigen die Messungen an der $\text{Al}_{10}\text{Ba}_{90}$ -Schicht als Beispiel für ein Amplitudenbild (Abbildung 2-20 b)) mit starkem Kontrast aus dem Ranking der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Aufnahmen. Wie aus der Topographie-Aufnahme (Abbildung 2-20 a)) erkennbar, ist die Schicht mit etwa 80 nm Höhenunterschied auch verhältnismäßig rau.

In Abbildung 2-21 sind die Messungen der $\text{Bi}_{30}\text{Zn}_{70}$ -Probe, die im $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ranking auf einem der hinteren Plätze zu finden ist, dargestellt. Die entsprechende Ultraschall-Piezomode-Aufnahme (Abbildung 2-21 b)) zeigt also einen vergleichsweise geringen Kontrast. Die $\text{Bi}_{30}\text{Zn}_{30}$ -Schicht hat eine Rauigkeit von 60 nm (Abbildung 2-21 a)).

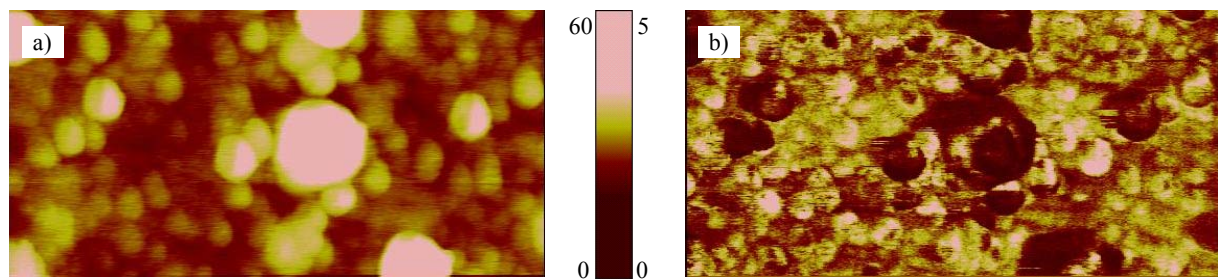


Abbildung 2-21: $\text{Bi}_{30}\text{Zn}_{70}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 288,2 \text{ kHz}$, Anregungsspannung 6 V, Federkonstante $k_F = 1,4 \text{ N/m}$, $2,4 \times 27 \times 226 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 1 \mu\text{m}^2$

Abbildung 2-22 zeigt die Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Elementzusammensetzungen geordnet. Die Konzentration des zuerst genannten Elements steigt von rechts nach links im jeweiligen Diagramm an. Wie bereits bei der Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach dieser Vorgehensweise festgestellt, hat ein niedriger Al-Gehalt einen starken Kontrast im Piezomode-Bild zur Folge (siehe Abbildung 2-22 a)). Wie in Abbildung 2-22 c) zu sehen ist, gibt es von den Bi_xV_y -Verbindungen außer der $\text{Bi}_{30}\text{V}_{70}$ -Verbindung keine $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder von Zusammensetzungen mit einer Bi-Konzentration unter 50 Mol-%, daher kann die Aussage aus der Betrachtung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Bilder, dass die Verbindungen mit einem niedrigen Bi-Gehalt eine größere Piezoaktivität zeigen, nicht bestätigt werden.

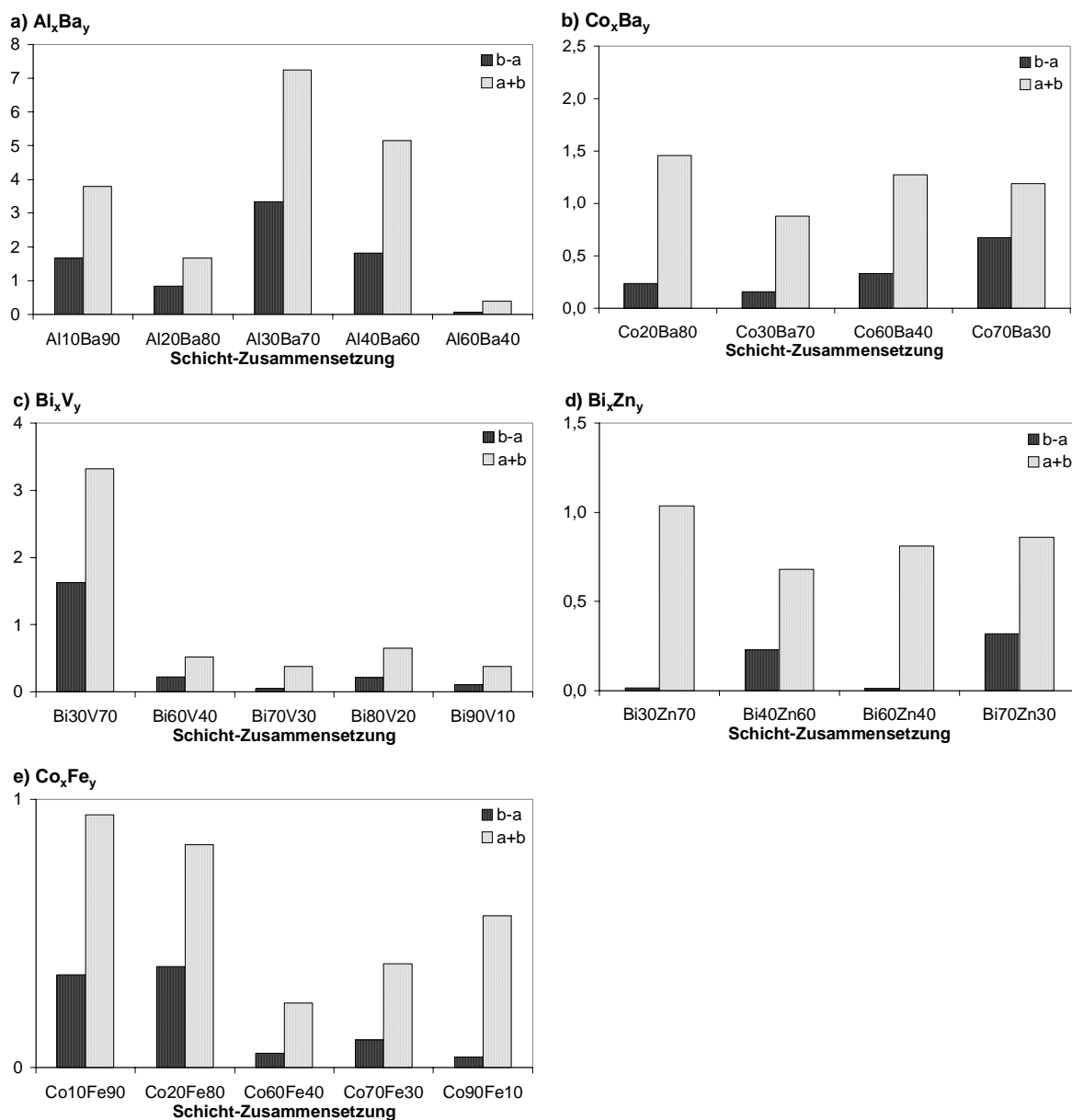


Abbildung 2-22: Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration II nach Elementzusammensetzung

Um die gute Übereinstimmung aus den Ergebnissen der durchgeführten Histogramm-Auswertungen der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ - und der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen zu verdeutlichen, sind in Tabelle 2-4 die Platzierungen der besten Schichtmaterialien im Ranking aufgeführt. Die $Al_{40}Ba_{60}$ -Probe befindet sich im Ranking der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Bilder auf dem 1. Platz, im Ranking der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Bilder ist sie auf Platz 2 zu finden. Im Ranking der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Bilder ist die $Al_{30}Ba_{70}$ -Schicht zu finden, die im Ranking der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Aufnahmen auf dem 3. Platz auftaucht. Die $Bi_{30}V_{70}$ -Schicht befindet sich im Ranking der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Bilder auf dem 5. und im Ranking der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Bilder auf dem 4. Platz.

Tabelle 2-4: Aktivste Materialien der Histogramm-Auswertung der 5 x 5 μm^2 - und der 2 x 2 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen der Schichtbibliotheksgeneration II

Platzierung im Ranking	5 x 5 μm^2 -Bilder	2 x 2 μm^2 -Bilder
1	Al ₄₀ Ba ₆₀	Al ₃₀ Ba ₇₀
2	Bi ₁₀ V ₉₀ *	Al ₄₀ Ba ₆₀
3	Al ₃₀ Ba ₇₀	Al ₁₀ Ba ₉₀
4	Bi ₂₀ V ₈₀ *	Bi ₃₀ V ₇₀
5	Bi ₃₀ V ₇₀	
13	Al ₁₀ Ba ₉₀	

* es existiert leider kein 2 x 2 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bild

Da die Bismut-Vanadate für ihr piezoelektrisches Verhalten bereits bekannt sind [108] und daher für das Ziel dieser Arbeit nicht weiter interessant waren, wurde an dieser Stelle der Arbeit entschieden, nur die Aluminium-Barium-Verbindungen in den Zusammensetzungen Al₁₀Ba₉₀, Al₃₀Ba₇₀ und Al₄₀Ba₆₀ als Leitstrukturen für die folgende Dotierbibliothek auszuwählen. Es fällt auf, dass die aktivsten Aluminium-Barium-Sauerstoff-Verbindungen, die gefunden wurden, eine Aluminiumkonzentration < 50% aufweisen.

2.5 Kombinatorische Experimente an der Schichtbibliothek der Generation III

2.5.1 Synthese der Bibliotheksgeneration III

Die Al-Ba-Verbindungen der Schichtbibliotheksgeneration II, die laut Ultraschall-Piezomode-Messungen am aktivsten waren (siehe Tabelle 2-4), wurden als Leitstrukturen für die folgende Dotierbibliothek der Schichtgeneration III eingesetzt. Dabei handelte es sich um die Verbindungen Al₁₀Ba₉₀, Al₃₀Ba₇₀ und Al₄₀Ba₆₀. Diese Materialien wurden mit je 6-Mol% aller für die verwendete Syntheseroute zugänglichen Elemente, wie sie schon für die Startbibliotheken verwendet wurden, dotiert. Eine Auflistung aller synthetisierten Verbindungen geht aus Tabelle 2-5 hervor.

Tabelle 2-5: Zusammensetzung der Schichtbibliotheksgeneration II

Bibliothek Nr.6	Zusammensetzung
$E_x E'_{100-x} D_6$	mit E bzw. $E' = Al, Ba$ und $x = 10, 30, 40$ $D = Fe, Ni, Sb, Pb, Ca, Mo, Mn, La, Mg, Yb, Co, Sr, Y, Sn, Zn,$ Ti, Nd, V, Bi

2.5.2 Untersuchung der Bibliotheksgeneration III

Vor der Ultraschall-Piezomode-Messung der Dotierbibliothek wurde getestet, ob eine automatische Messung, wie schon in den Vorarbeiten anhand der dotierten PZT-Bibliothek erfolgt, möglich ist. Dazu wurden manuell einzelne Schichten der Bibliothek angefahren und die Kontaktresonanzfrequenzen der einzelnen Materialien bestimmt. Diese stichprobenartige Untersuchung ergab, dass die Kontaktresonanzfrequenzen recht ähnlich waren. Obwohl die Gehalte an Aluminium und Barium im Matrixmaterial leicht unterschiedlich waren ($Al_{10}Ba_{90}$, $Al_{30}Ba_{70}$ und $Al_{40}Ba_{60}$), schwankten die Kontaktresonanzfrequenzen bei den dotierten Verbindungen zwischen 260,1 und 276,9 kHz, also bis zu etwa 17 kHz. Daher war es möglich diese Dotierbibliothek automatisiert bei einer festen Kontaktresonanzfrequenz wie es in Kapitel 2.2 beschrieben wird zu untersuchen.

2.5.3 Histogramm-Auswertung der Bibliotheksgeneration III

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den folgenden Ranking-Abbildungen nicht alle dotierten Leitverbindungen enthalten. Stattdessen werden jeweils nur die graphischen Histogramm-Auswertungen der 20 aktivsten Materialien gezeigt, eine ausführliche Tabelle mit dem Ranking aller dotierten Verbindungen ist im Anhang in Kapitel 6.5.2 zu finden.

Wie aus den Abbildungen 2-23 und 2-25 hervorgeht, war das Material, das in den $5 \times 5 \mu m^2$ - und den $2 \times 2 \mu m^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bildern den stärksten Kontrast zeigte, die $Al_{9,4}Ba_{84,9}Co_{5,7}$ -Schicht. Eine $1 \times 1 \mu m^2$ -Aufnahme wurde von dieser Schicht nicht gemacht. Daher taucht sie auch nicht im Ranking der $1 \times 1 \mu m^2$ -Bilder auf. Die $Al_{37,7}Ba_{56,6}Nd_{5,7}$ -Schicht war die aktivste Schicht in der Auswertung der $1 \times 1 \mu m^2$ -Bilder und ist auch auf Platz 2 im Ranking der $2 \times 2 \mu m^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder zu finden. Von diesem Material existiert kein $5 \times 5 \mu m^2$ -Amplituden-Bild. Topographie- und Ultraschall-Piezomode-

Bilder der beiden aktivsten Schichten aus dem Ranking der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder, $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Co}_{5,7}$ und $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Mn}_{5,7}$, werden im Kapitel 2.6 in den Abbildungen 2-29 bis 2-31 gezeigt.

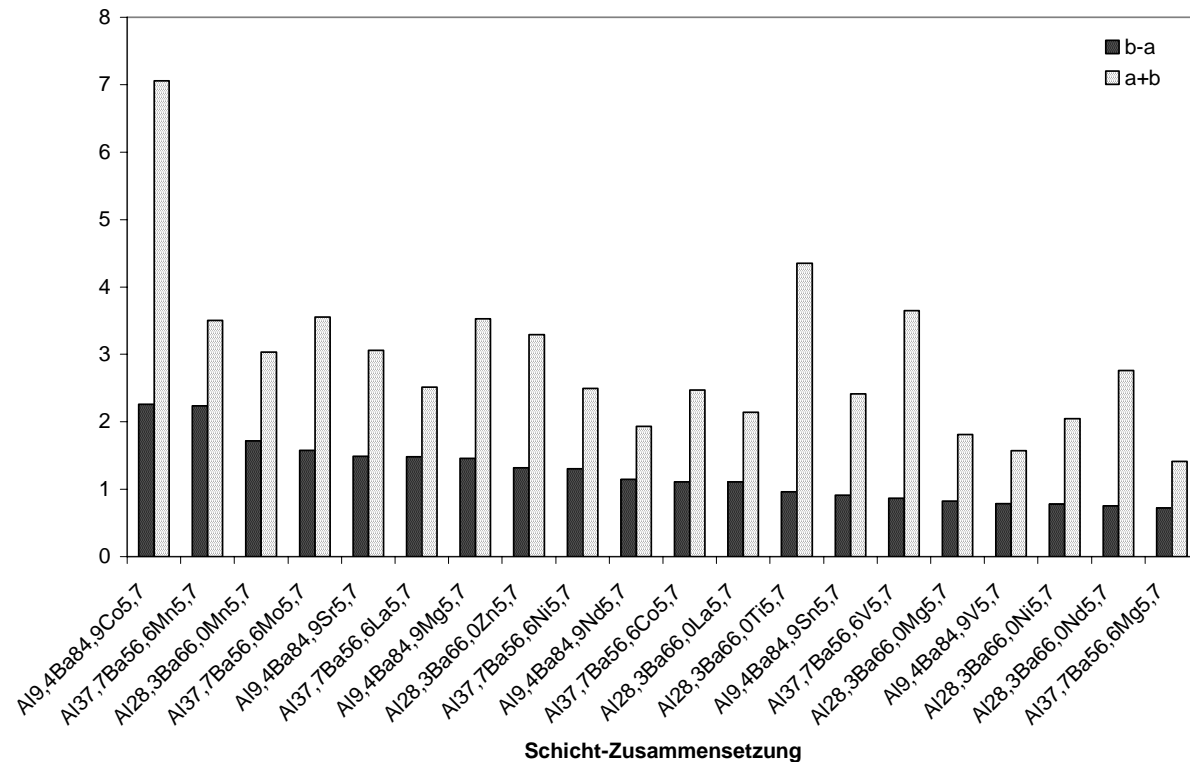


Abbildung 2-23: Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Um den Einfluss der Dotierelemente zu untersuchen, zeigt Abbildung 2-24 die Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Dotierelementen und steigender Al-Konzentration geordnet. Zu sehen sind die mit den Elementen Co, Mn, Mo, Sr, La, Mg, Zn und Ni dotierten Verbindungen, da diese Dotierelemente in den Verbindungen mit dem stärksten Kontrast zu finden waren. Die Grafiken geordnet nach den restlichen Dotierelementen sind im Anhang Kapitel 6.5.2 zu finden.

Bei den mit Mn, La und Ni-dotierten Verbindungen wird der Kontrast in den Ultraschall-Piezomode-Bildern stärker, je höher der Al-Gehalt der Verbindung ist. Der gegenteilige Effekt, eine Abnahme der Kontraststärke mit zunehmendem Al-Gehalt, ist bei den mit Mg-dotierten Proben zu beobachten. Bei den Verbindungen, die die Dotierelemente Co, Mo, Sr und Zn enthalten, ist kein eindeutiger Trend aus den Grafiken erkennbar.

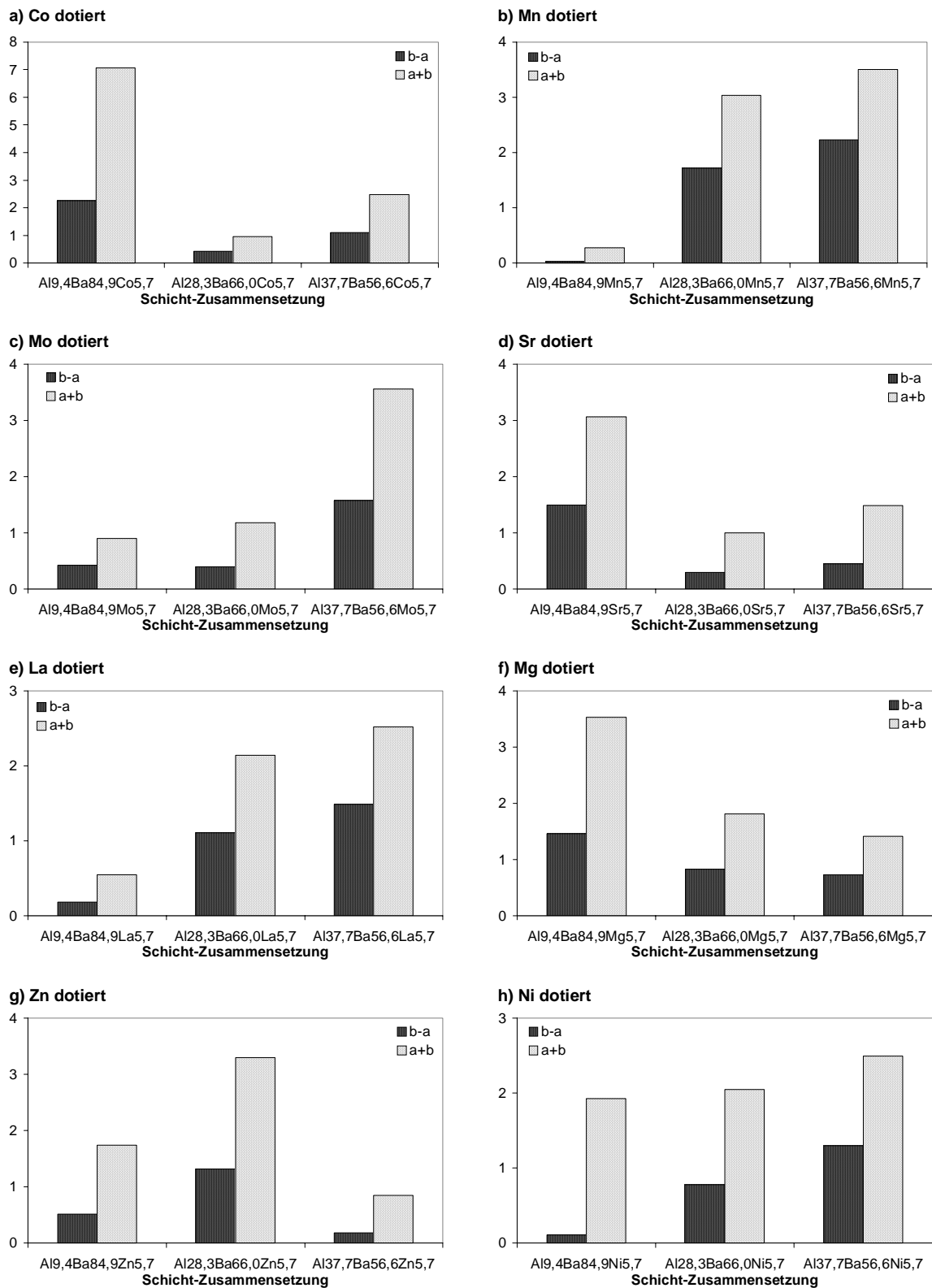


Abbildung 2-24: Histogramm-Auswertung der 5 x 5 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Dotierelementen und aufsteigender Al-Konzentration geordnet

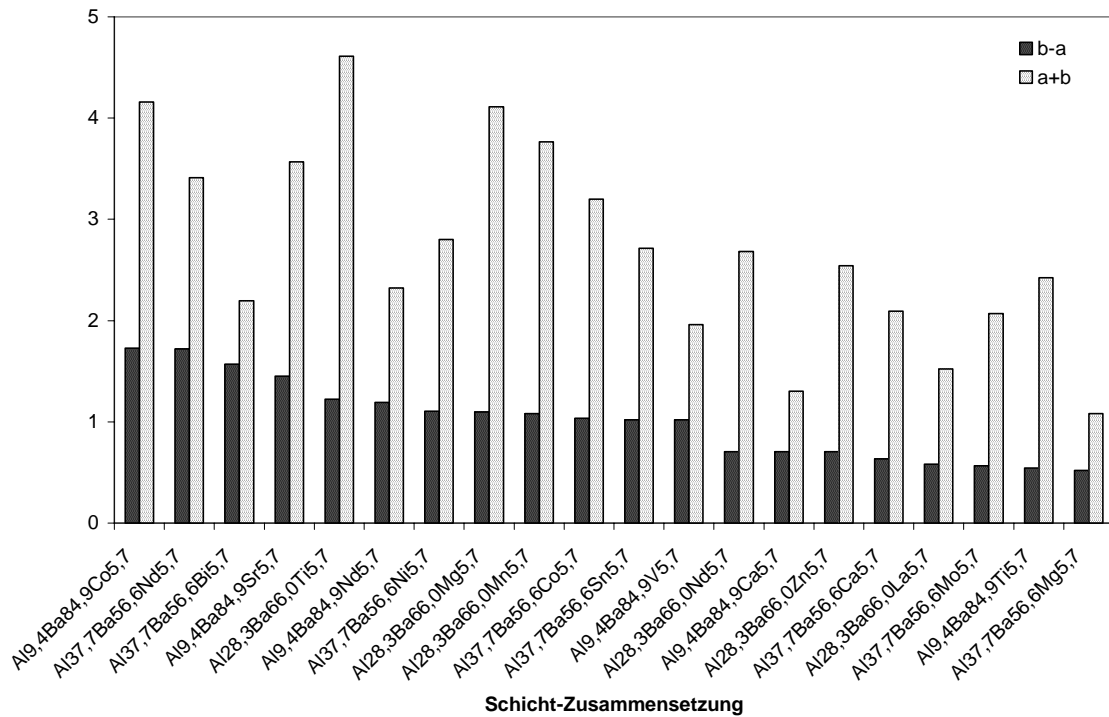


Abbildung 2-25: Histogramm-Auswertung der 2 x 2 µm²-Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Abbildung 2-26 zeigt Al_{9,4}Ba_{84,9}Sr_{5,7}-Schicht, die im Ranking der 2 x 2 µm²-Ultraschall-Piezomode-Bilder eine vordere Position (Platz 5) besetzt, also einen starken Kontrast im Amplitudenbild (Abbildung 2-26 b)) zeigt. Die Rauigkeit dieser Schicht ist mit ~ 80 nm auch zwar wieder recht hoch (siehe Abbildung 2-26 a)), allerdings ist auch gut zu erkennen, dass die Ultraschall-Piezomode-Aufnahme an einigen Stellen von der Topographie-Aufnahme abweicht, was als Zeichen für Piezoaktivität angesehen wird.

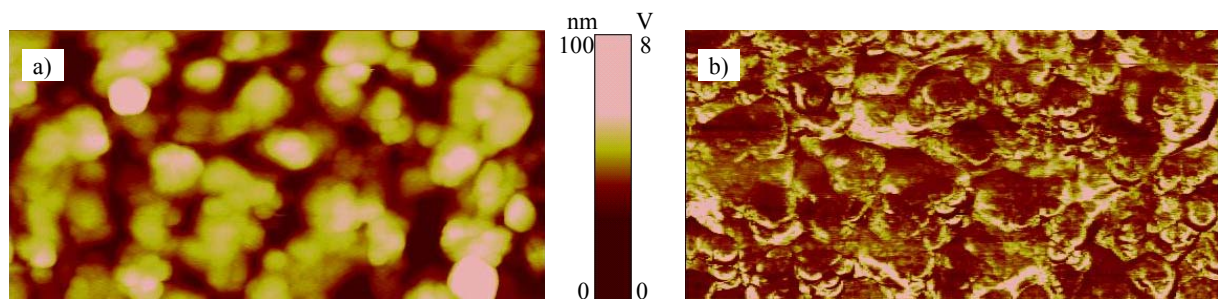


Abbildung 2-26: Al_{9,4}Ba_{84,9}Sr_{5,7}-Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 264,8$ kHz, Anregungsspannung 4 V, Federkonstante $k_F = 1,4$ N/m, $2,4 \times 27 \times 226$ µm³ (b x w x L); Bildgröße 2 x 1 µm²

Die $\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Y}_{5,7}$ -Schicht, zu sehen in Abbildung 2-27, ist dagegen eine sehr glatte Schicht mit einer Rauigkeit von ungefähr 20 nm. Die Auswertung der Ultraschall-Piezomode-Aufnahme (Abbildung 2-27 b)) dieser Schicht ergab einen geringen Kontrastunterschied. Im Ranking der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Bilder ist dieses Material nur auf Platz 47 zu finden.

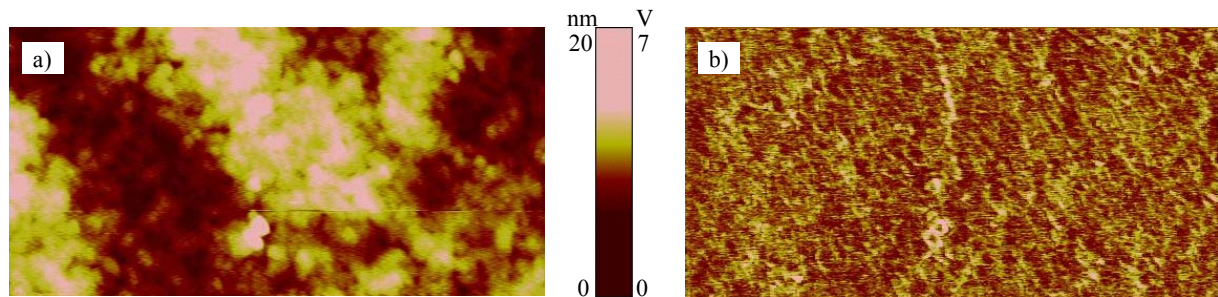


Abbildung 2-27: $\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Y}_{5,7}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 269,0 \text{ kHz}$, Anregungsspannung 4 V , Federkonstante $k_F = 1,4 \text{ N/m}$, $2,4 \times 27 \times 226 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 1 \mu\text{m}^2$

An dieser Stelle ist zu bemerken, dass Schichten mit einem schwächeren Kontrast im Amplitudenbild in der Regel auch eine geringere Rauigkeit besaßen. Als Beispiele für diesen Sachverhalt sind die eben vorgestellten Proben $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Sr}_{5,7}$ und $\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Y}_{5,7}$ zu nennen. Auch beim Vergleich der $\text{Bi}_{10}\text{V}_{90}$ -Schicht (siehe Abbildung 2-16) mit der $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}$ -Schicht (siehe Abbildung 2-17) fällt dies auf. Diese Beobachtung wurde auch schon bei den von Frau Schwarz untersuchten Proben der PZT-Testbibliothek gemacht [102]. Bei der Testbibliothek ging die geringe Rauigkeit einer Probe mit fehlender Kornstruktur in der Topographie-Aufnahme einher. Was bei den hier vermessenen Schichten allerdings nicht beobachtet wurde. Beispielsweise zeigt die $\text{Bi}_{10}\text{V}_{90}$ -Schicht in Abbildung 2-16 durchaus Körner in der Topographie-Aufnahme.

Ein Einfluss der Oberflächentopographie der Probe auf die Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen kann trotz der verwendeten Lock-In-Techniken nicht völlig ausgeschlossen werden. Gerade bei hohen Rauigkeiten treten des Öfteren Übereinstimmungen zwischen Topographie- und Ultraschall-Piezomode-Bild auf. Allerdings kann es für diesen Sachverhalt auch andere Ursachen geben, die bereits ausführlich in Kapitel 2.2 diskutiert wurden.

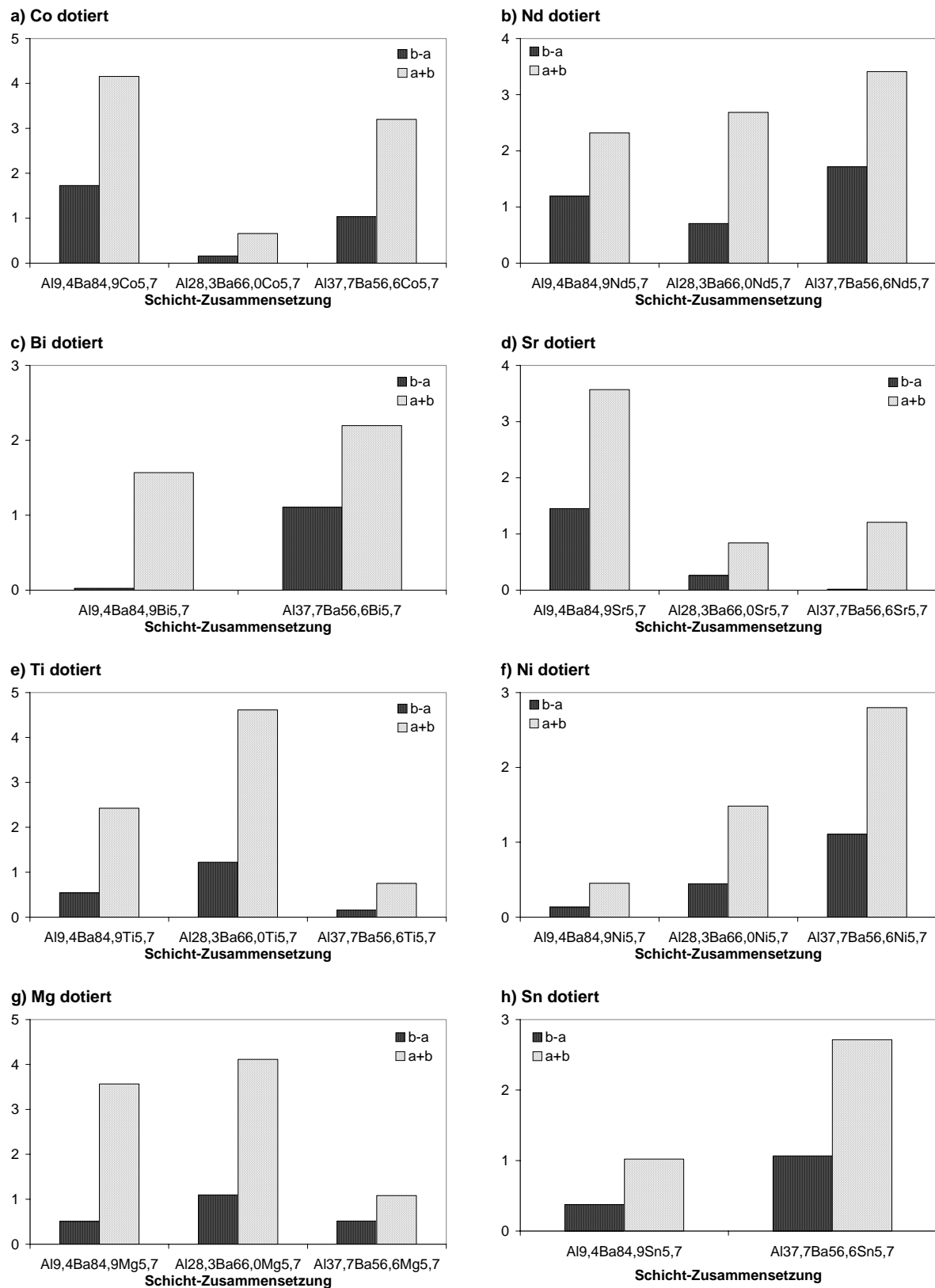


Abbildung 2-28: Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Dotierelementen und steigender Al-Konzentration geordnet

Abbildung 2-28 zeigt die Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder geordnet nach den Dotierelementen Co, Nd, Bi, Sr, Ti, Ni, Mg und Sn und steigender Al-Konzentration. Für diese Darstellung wurden wieder nur diejenigen Elemente ausgewählt, die in der Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder die vorderen Plätze belegten. Wie bereits bei der Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Amplitudenbilder festgestellt, lassen die mit Co-dotierten Verbindungen keinen Trend zwischen steigender Al-Konzentration und Piezoaktivität erkennen. Auch die Ni-dotierten Verbindungen zeigen hier wie schon bei der Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Bildern eine Abnahme des Kontrasts im Piezomode-Bild mit sinkender Al-Konzentration. Keinen Zusammenhang zwischen Al-Gehalt und Piezoaktivität lassen die Nd- und Ti-dotierten Verbindungen erkennen.

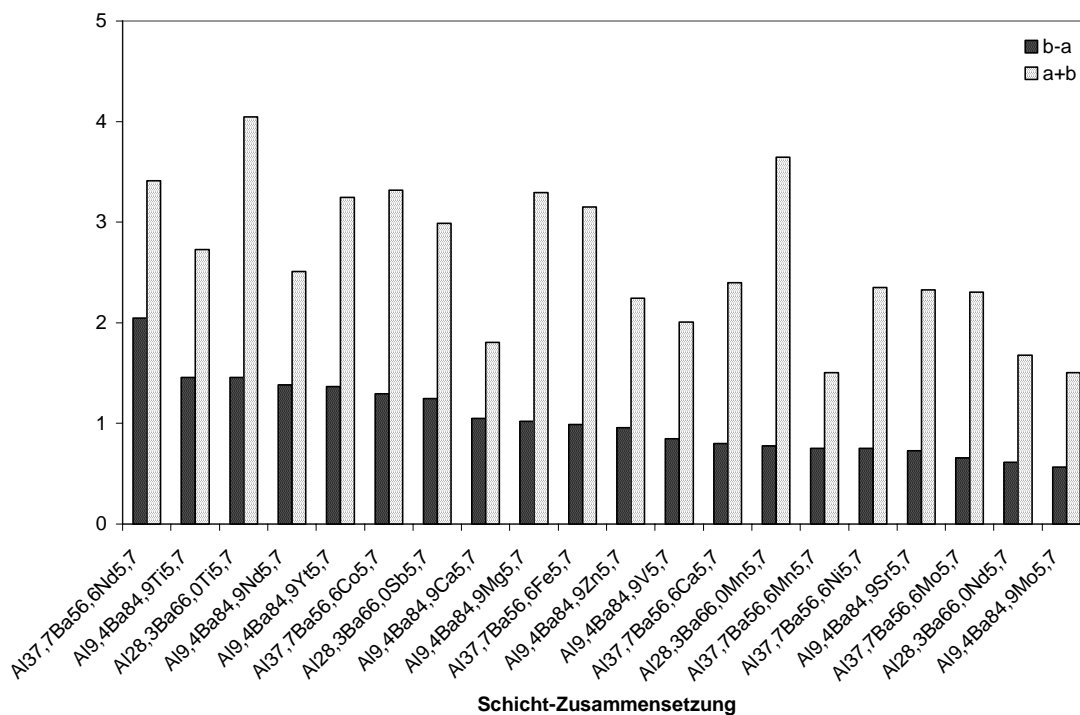


Abbildung 2-29: Histogramm-Auswertung der $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Aus der Auswertung der $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder geht hervor, dass beispielsweise die Al_{28,3}Ba_{66,0}Ti_{5,7}-Schicht einen starken Kontrast zeigte. Die entsprechende Messung ist in Abbildung 2-6 zu sehen. Das Topographie-Bild (Abbildung 2-6 a)) zeigt eine Kornstruktur mit einem Höhenunterschied von ca. 60 nm. Die Struktur der Topographie-Aufnahme (Abbildung 2-6 a)) zeigt sich teilweise im Ultraschall-Piezomode-Bild (Abbildung 2-6 b)), allerdings erscheinen helle, hohe Bereiche in der Topographie-Aufnahme sowohl hell als auch dunkel im Ultraschall-Piezomode-Bild, was auf Piezoaktivität schließen lässt.

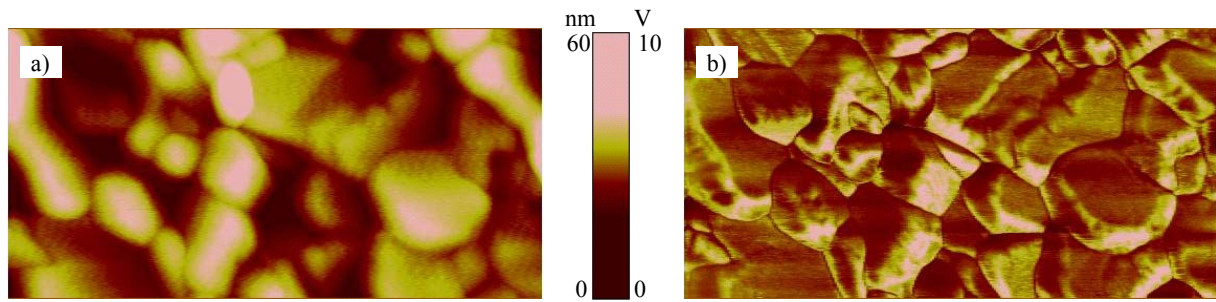


Abbildung 2-30: $\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Ti}_{5,7}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 264,8$ kHz, Anregungsspannung 4 V, Federkonstante $k_F = 1,4$ N/m, $2,4 \times 27 \times 226 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $1 \times 0,5 \mu\text{m}^2$

Als Beispiel für eine Ultraschall-Piezomode-Aufnahme einer weniger aktiven Probe wird in Abbildung 2-31 die $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{66,0}\text{Bi}_{5,7}$ -Schicht gezeigt. Die Ultraschall-Piezomode-Aufnahme zeigt kaum Kontrast (siehe Abbildung 2-30 b)). Auch ist aus Abbildung 2-31 a) zu erkennen, dass diese Schicht eine vergleichsweise geringe Rauigkeit hat.

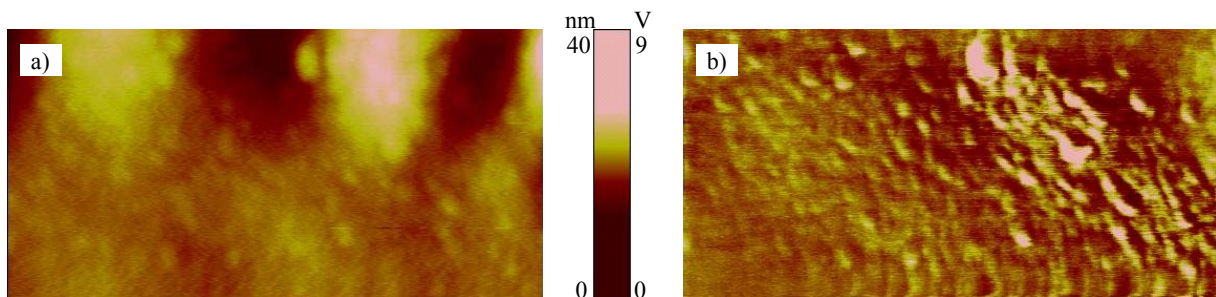


Abbildung 2-31: $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{66,0}\text{Bi}_{5,7}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme und b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 264,8$ kHz, Anregungsspannung 4 V, Federkonstante $k_F = 1,4$ N/m, $2,4 \times 27 \times 226 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $1 \times 0,5 \mu\text{m}^2$

2.6 Vergleich von Ultraschall-Piezomode-Messungen mit Piezomode-Kraftmikroskopie-Messungen (PFM)

Die folgenden Ergebnisse entstanden in einem Forschungsaufenthalt am Cinvestav-Institut in Querétaro (Mexiko) in Zusammenarbeit mit Dr. Juan Muñoz-Saldaña und Dr. Francisco Espinoza-Béltran. Ziel der Arbeit war es, Piezomode-Kraftmikroskopie-Messungen (PFM) an den Materialbibliotheken zu machen, um diese dann im Anschluss mit den Ultraschall-Piezomode-Messungen, die am IZFP durchgeführt wurden, zu vergleichen. Ein solcher Ver-

gleich sollte durchgeführt werden, um zum einen die aus den Ultraschall-Piezomode-Messungen gewonnenen Ergebnisse mit dem etablierteren PFM-Verfahren zu bestätigen und zum anderen die Vor- und Nachteile beider Messverfahren für die Hochdurchsatztestung abzuwägen.

Die PFM-Methode wurde 1992 erstmals vorgestellt [83] und wird seitdem von vielen verschiedenen Arbeitsgruppen zur Untersuchung und Charakterisierung von ferro- und piezoelektrischen Materialien verwendet. Das PFM-Verfahren ist Stand der Technik, so dass neue Kraftmikroskope standardmäßig mit einer Messvorrichtung für PFM erworben werden können. Mit Hilfe der PFM wurden bereits in zahlreichen Arbeiten Domänen untersucht [85, 111]. So konnten GRUVERMANN et al. bei Untersuchungen der Domänenstruktur an Barium-Titanat-Einkristallen einen a-c-Domänenkontrast beobachten [81]. In seiner Dissertation ist es MUÑOZ-SALDAÑA gelungen an tetragonalen PZT-Keramiken neuartige Domänenanordnungen an der (100)-Oberfläche eines Korns zu identifizieren [84].

Der wesentliche Unterschied der beiden zu vergleichenden Messverfahren liegt im Frequenz- und Amplitudenbereich der verwendeten Wechselspannung, bei dem die Messmethoden betrieben werden. Die Piezomode-Kraftmikroskopie ist eine Niedrig-Frequenz-Methode unter den Blattfederresonanzen, während der Ultraschall-Piezomode im hochfrequenten Bereich arbeitet und die Blattfederresonanzen zur Kontrastverstärkung nutzt. Im Gegensatz zu den am IZFP durchgeführten Ultraschall-Piezomode-Messungen wurde bei der PFM eine höhere Anregungsamplitude von 20 V Spitze-Spitze und eine niedrigere Anregungsfrequenz von 18 kHz verwendet. Die höhere Anregungsspannung ist erforderlich, um auch außerhalb der Federbalkenresonanzen messbare Schwingungsamplituden zu bekommen. Die Anregungsfrequenz ist ausreichend hoch gewählt, um eine Beeinflussung durch den Regelkreis des Kraftmikroskops zu vermeiden, aber tiefer als die erste freie Resonanz des verwendeten Federbalkens. Um mechanische Schwingungen des Chips, an dem der Federbalken befestigt ist, im Halter zu vermeiden, wurde dieser mit Silberleitlack im Halter fixiert (siehe Abbildung 2-32 a)). Wie in Abbildung 2-32 b) zusehen ist, wurden die elektrischen Verbindungen zu den Kontaktstiften im Halter durchtrennt, um eine ungewollte Anregung des Federbalkens über den Halter auszuschließen. Für die PFM-Messungen und für die Ultraschall-Piezomode-Messungen wurde derselbe Typ Federbalken (Nanoworld „EFM“) verwendet.

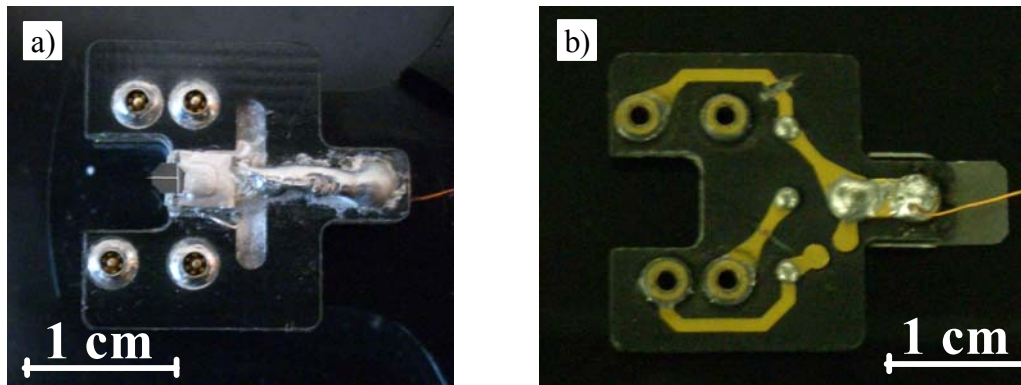


Abbildung 2-32: a) Mit Silberleitlack fixierter Federbalken in der Halterung und b) Rückseite der Federbalken-Halterung: Elektrische Leiterbahnen mechanisch durchtrennt

Wie bei der Ultraschall-Piezomode-Messung ist auch hier das Eingangssignal in den Lock-In-Verstärker eine Überlagerung des Piezosignals mit dem Vertikal- sowie dem Lateralsignal der Rasterbewegung der Spitze. Um ein kontrastreiches PFM-Bild zu erzeugen, muss die richtige Phasenlage zwischen Anregungssignal und empfangenem Signal gefunden werden. Der Lock-In-Verstärker liefert zwei Ausgangssignale, eines entspricht dem Produkt von Anregungs- und Messamplitude und das andere der Phasenverschiebung φ zwischen den Signalen. Bei der PFM-Messung wird die Spitze des Federbalkens zunächst auf einem Punkt der Oberfläche der Probe positioniert, indem der Rasterbereich auf 0 nm gesetzt wird. Der Phasenwinkel φ ist nun so zu optimieren, dass das Amplitudensignal maximal wird. Diese Optimierung der Phasenverschiebung erfolgt beim Lock-In-Analysator automatisch durch Phasenvariation. Anschließend wird der Rasterbereich wieder vergrößert. Es wird somit das Amplitudensignal A vom gesamten Rasterbereich bei der ermittelten konstanten Phasenverschiebung aufgenommen. Die Amplitude des Signals ist abhängig von der Verformung der Oberfläche und somit von der Domänenorientierung in der Probenfläche. Wie bereits mehrfach erwähnt, unterscheidet man zwischen dem Vertikal- und dem Lateral- bzw. Torsions-Piezomode-Signal. Mit dem Vertikal-Signal werden Domänen abgebildet, die senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Lateral orientierte Domänen zeigen hier keinen Kontrast. Um diese parallel zur Oberfläche orientierten Domänen abzubilden muss das Torsions-Signal aufgezeichnet werden.

Die quantitative Interpretation des Ultraschall-Piezomode-Signals ist problematisch, da sowohl die elektromechanische Antwort der Oberfläche als auch unerwünschte elektrostatische Kräfte zur gemessenen Piezoresponse-Amplitude beitragen. Um den Einfluss elektrostatischer Kräfte weitgehend zu verhindern, müssen alle Proben vor der Messung sorgfältig geerdet werden. Um einen elektrostatischen Effekt als Ursache für den Kontrast in den PFM-Bildern

ausschließen zu können, muss die Bedingung erfüllt sein, dass eine Phasenverschiebung des Anregungssignals um 90° eine symmetrische Änderung der Piezoresponse-Amplitude zur Folge haben [112]. Bei einer rein elektrostatischen Ursache, würde die Phasenverschiebung keine bzw. keine symmetrische Änderung des Amplitudensignals mit sich bringen. Dieser einfache Test wurde vor jeder Messung durchgeführt. Allerdings war das Signal-Rausch-Verhältnis des Amplitudensignals bei einigen Messungen recht hoch, so dass auch mit dieser Vorgehensweise keine eindeutige Aussage über Piezoaktivität gegeben werden kann. Es konnte aber bei allen vermessenen Proben eine Änderung des Signals mit Änderung der Phase festgestellt werden, so dass eine rein elektrostatische Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 2-6: Schichten der Dotier-Bibliothek, die mittels PFM untersucht wurden

Nr.	Zusammensetzung	Platzierung im Ranking		
		5 x 5 μm^2 -Bilder	2 x 2 μm^2 -Bilder	1 x 1 μm^2 -Bilder
1	Al _{9,4} Ba _{84,9} Co _{5,7}	1	1	keine Aufnahme
2	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mn _{5,7}	2	38	15
3	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mn _{5,7}	3	9	14
4	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mo _{5,7}	4	18	18
5	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sr _{5,7}	5	4	17
6	Al _{37,7} Ba _{56,6} La _{5,7}	6	41	48
7	Al _{37,7} Ba _{56,6} Nd _{5,7}	23	2	1
8	Al _{37,7} Ba _{56,6} Bi _{5,7}	29	3	57
9	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ti _{5,7}	13	5	3
10	Al _{9,4} Ba _{84,9} Nd _{5,7}	10	6	4
11	Al _{37,7} Ba _{56,6} Co _{5,7}	11	10	6
12	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ni _{5,7}	9	7	16
13	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mg _{5,7}	16	8	25
14	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ti _{5,7}	keine Aufnahme	19	2
15	Al _{9,4} Ba _{84,9} Yb _{5,7}	53	43	5
16	Al _{37,7} Ba _{56,6} Co _{5,7}	11	10	6
17	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sb _{5,7}	59	31	7
18	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ca _{5,7}	21	14	8
19	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ni _{5,7}	51	51	29
20	PIC151	Referenzmaterial		

Aufgrund der kurzen Aufenthaltsdauer am Cinvestav war es nicht möglich, sämtliche Proben der vorliegenden kombinatorischen Arbeit zu untersuchen. Daher wurden nur 19 ausgewählte Proben der Dotier-Bibliothek der Bibliotheksgeneration III mittels PFM untersucht. Es handelte sich dabei um 18 Schichtmaterialien, die nach Aussage der Ultraschall-Piezomode-Messungen (siehe Tabelle 2-6) am aktivsten waren, die also den größten Kontrastunterschied in den Amplitudenbildern zeigten, und eine weniger aktive Probe $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Ni}_{5,7}$ (Nr. 19 aus Tabelle 2-6). Diese Schichtmaterialien wurden nach der Reihenfolge ihrer Platzierung im Ranking der Histogramm-Auswertung ausgewählt. Da es für dieses Auswerteverfahren wichtig ist, dass nur Piezomode-Bilder gleicher Größe miteinander verglichen werden, wurden jeweils die „besten“ Materialien aus dem Ranking der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -, der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ - und der $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Bilder herangezogen. Um die PFM-Messmethode zu erlernen, wurde das PZT-Referenzmaterial PIC151 untersucht.

Bei allen mittels PFM vermessenen Proben konnte ein Kontrast im Piezomode-Bild gefunden werden, was die Ultraschall-Piezomode-Messungen bestätigt. Allerdings kann bei manchen Proben aufgrund ihrer Rauigkeit auch bei den PFM-Messungen ein topographiebedingter bzw. durch Topographie verstärkter Kontrast nicht ausgeschlossen werden. Die Messungen waren bei diesen sehr rauen Proben nicht eindeutig und müssten zur genauen Bestätigung nochmals an optimierten Schichten, d.h. glatteren Proben, durchgeführt werden. Abgesehen von der nicht außer Betracht zu lassenden Rauigkeit der Schichten ergibt sich beim Vergleich der beiden Messmethoden eine weitere Problematik. Die PFM- und die Ultraschall-Piezomode-Messungen wurden nicht an denselben Stellen auf der Probe durchgeführt, so dass für einen Vergleich der beiden Methoden angenommen werden muss, dass die Schichten der Bibliothek homogen und überall gleich sind. Diese Annahme ist aber nicht bei allen Proben zutreffend.

Im Folgenden werden PFM-Aufnahmen aus Mexiko mit den Ultraschall-Piezomode-Bildern anhand einiger ausgewählter Messungen verglichen. Es wird sowohl ein Beispiel für eine Vertikal- als auch eine Lateral-Messung an den Proben gegeben.

Die Probe, die bei den Ultraschall-Piezomode-Messungen, die Amplitudenbilder mit dem stärksten Kontrast sowohl im $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ - als auch im $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Bild lieferte, war die $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Co}_{5,7}$ -Schicht (siehe Tabelle 2-6). In der Abbildung 2-33 werden die Ultraschall-Piezomode-Aufnahme und die entsprechende PFM-Aufnahme dieser Schicht einander gegenübergestellt. Da die Topographie-Aufnahmen beider Messungen recht ähnlich aussehen, ist zu vermuten, dass die entsprechenden Piezomode-Bilder gut miteinander zu vergleichen sind.

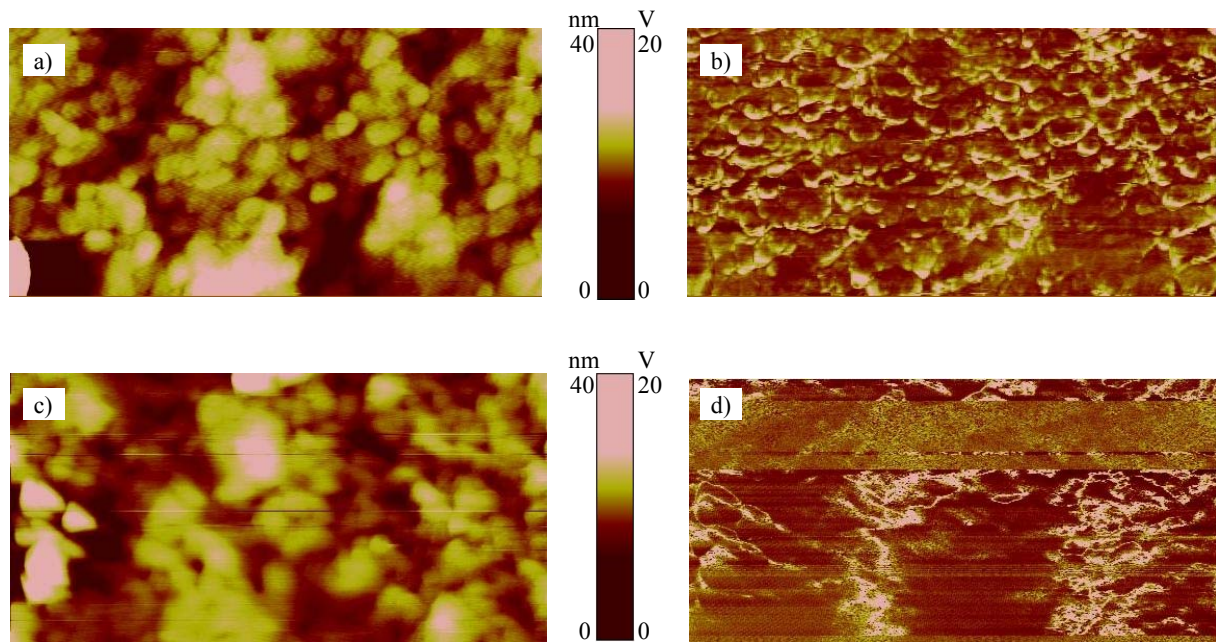


Abbildung 2-33: a) und c) Topographie-Aufnahme der $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Co}_{5,7}$ -Schicht, b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 264,8 \text{ kHz}$, Federkonstante $k_F = 1,4 \text{ N/m}$, $2,4 \times 27 \times 226 \mu\text{m}^3$ (b x w x L) d) PFM-Bild, Vertikal-Signal, $f = 18 \text{ kHz}$, Federkonstante $k_F = 2,5 \text{ N/m}$, $2,9 \times 26 \times 224 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 1 \mu\text{m}^2$

Wie in Abbildung 2-33 zu sehen ist, zeigt sowohl b) die Ultraschall-Piezomode-Aufnahme als auch d) das PFM-Bild einen deutlichen Kontrast. Bei dieser Schicht sehen die Amplitudenbilder der Ultraschall-Piezomode- (Abbildung 2-33 b)) und der PFM-Messung (Abbildung 2-33 d)) recht ähnlich aus. Bei allen sonstigen Messungen sind jedoch deutliche Unterschiede zwischen den Amplitudenbildern der beiden Messverfahren zu erkennen. Zum einen kann ein Grund hierfür die Tatsache sein, dass die Messungen nicht an den exakt gleichen Positionen auf der Probe durchgeführt wurden. Zum anderen enthalten Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen teilweise Informationen von Lateral- und Vertikalkomponenten, was sich natürlich im Aussehen der Bilder niederschlägt.

Die $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Mn}_{5,7}$ -Probe lieferte ebenfalls bei der Ultraschall-Piezomode-Messung einen guten Kontrast im Amplituden-Bild (Abbildung 2-34 b)) und erzielte im Kontrast-Ranking gute Ergebnisse (Tabelle 2-6). Abbildung 2-34 zeigt sowohl die Ultraschall-Piezomode- als auch die PFM-Messung dieser Schicht.

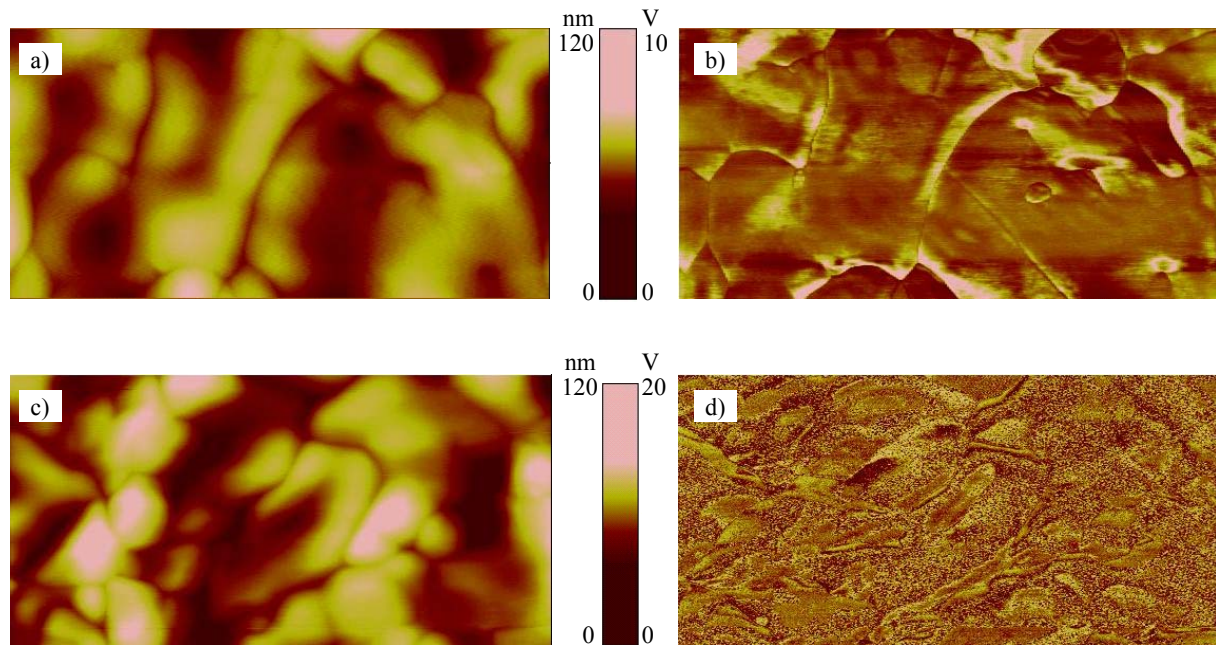


Abbildung 2-34: a) und c) Topographie-Aufnahme der $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Mn}_{5,7}$ -Schicht, b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 269,0$ kHz, Federkonstante $k_F = 1,4$ N/m, $2,4 \times 27 \times 26 \mu\text{m}^3$ (b x w x L), d) PFM-Bild, Lateral-Signal, $f = 18$ kHz, Federkonstante $k_F = 2,6$ N/m, $3,0 \times 26 \times 224 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 1 \mu\text{m}^2$

In Abbildung 2-34 sind die dazugehörigen Ultraschall-Piezomode- (Abbildung 2-34 b)) und PFM-Bilder (Abbildung 2-34 d)) dieser Schicht zu sehen. Man erkennt in beiden Amplituden-Bildern einen Kontrast. Dieser weicht an manchen Stellen stark von der im Topographie-Bild erkennbaren Struktur ab. Er ist daher nicht rein topographiebedingt. Bei dem Vergleich der beiden Amplituden-Bilder aus den verschiedenen Messverfahren ist ein deutlicher Unterschied (Abbildung 2-34 b) und d)) zu erkennen. Der Kontrast im Ultraschall-Piezomode-Bild (Abbildung 2-34 b)) ist viel stärker, und diese Aufnahme wirkt auch viel plastischer.

Abbildung 2-35 zeigt eine vergrößerte Aufnahme der PFM-Messung dieser $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Mn}_{5,7}$ -Schicht. Während in der Topographie-Aufnahme (Abbildung 2-35 a)) die Korngrenzen abgeflacht sind und dunkel erscheinen, erscheinen die Korngrenzen im PFM-Bild (Abbildung 2-35

b)) teilweise hell und teilweise dunkel. Diese Polarisationsumkehr scheint korngrenzenorientiert zu sein. Es ist bekannt, dass die Druckspannung an den Korngrenzen bei dünnen Filmen eine Polarisationsverschiebung zur Folge haben kann. Dieses Phänomen wurde in der Literatur bereits mehrmals beschrieben [113, 114] und ist sehr gut in Abbildung 2-35 b) zu erkennen.

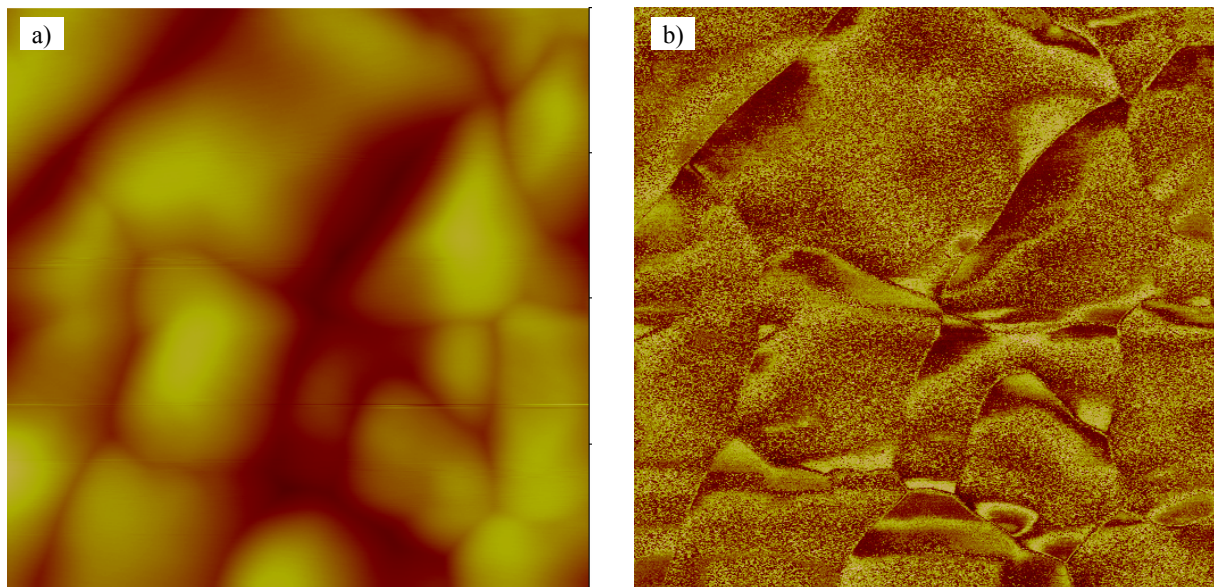


Abbildung 2-35: $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Mn}_{5,7}$ -Schicht: a) Topographie-Aufnahme, z-Skala = 120 nm und b) PFM-Bild, z-Skala = 20 V, Lateral-Signal, $f = 18$ kHz, Federkonstante $k_F = 2,6$ N/m, $3,0 \times 26 \times 224 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

Auch die $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Ca}_{5,7}$ -Schicht zeigte einen starken Kontrast bei der Ultraschall-Piezomode-Messung. Das Ultraschall-Piezomode-Bild (Abbildung 2-36 b)) ist weitestgehend von der Topographie-Aufnahme (Abbildung 2-36 a)) unabhängig. Auch die PFM-Messungen bestätigten die piezoelektrischen Eigenschaften der Schicht. In der Piezomode-Aufnahme (Abbildung 2-36 d)) sind einzelne Domänen als dunkle und helle Bereiche gemäß ihrer unterschiedlichen Polarisationsrichtungen gut zu erkennen. Bei dieser PFM-Aufnahme (Abbildung 2-36 d)) fällt auf, dass es Bereiche mit starkem und schwachem Kontrast gibt. Für dieses Verhalten kann es mehrere Gründe geben. Zum einen kann es sein, dass keine durchgehende Domänenstruktur durch die gesamte Schicht vorhanden ist, da die Schicht aus einer amorphen Matrix besteht, in die einzelne piezoelektrische Partikel eingebettet sind. Zum anderen handelt es sich um eine Vertikal-Signal-Messung, d.h. es wurden nur Domänen abgebildet, die senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Gegebenenfalls vorhandene laterale Domänen, die parallel zur Oberfläche orientiert sind, können in dieser Aufnahme nicht sichtbar gemacht werden.

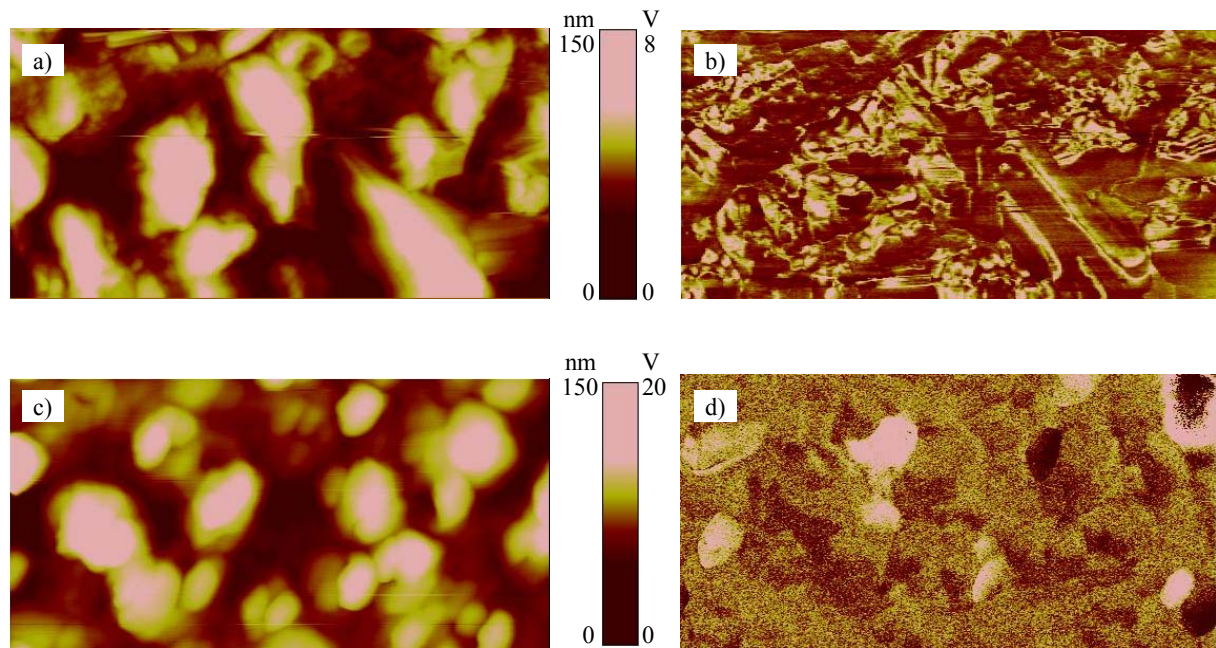


Abbildung 2-36: a) und c) Topographie-Aufnahme der $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Ca}_{5,7}$ -Schicht, b) Ultraschall-Piezomode-Aufnahme, Vertikal-Signal, $f = 269,0$ kHz, Federkonstante $k_F = 1,4$ N/m, $2,4 \times 27 \times 226 \mu\text{m}^3$ (b x w x L), d) PFM-Bild, Vertikal-Signal, $f = 18$ kHz, Federkonstante $k_F = 2,5$ N/m, $2,9 \times 26 \times 224 \mu\text{m}^3$ (b x w x L); Bildgröße $2 \times 1 \mu\text{m}^2$

Ein großes Problem sowohl der PFM-Messungen als auch der Ultraschall-Piezomode-Messungen stellt bisweilen der Einfluss der Topographie auf die Qualität der Piezomode-Bilder dar. Wie bereits mehrmals erwähnt, können beim Ultraschall-Piezomode Lateral- und Vertikalkomponenten gleichzeitig zum Bild beitragen. Zudem ist es bei einer kombinatorischen Hochdurchsatz-Bibliothek nicht möglich alle vorhandenen Schichten von einwandfreier Qualität, d.h. mit möglichst glatter Oberfläche für eine Kraftmikroskopie-Messung, herzustellen.

Hinzu kommt, dass der Kontrast bei beiden Messmethoden stark von den Messbedingungen abhängt. Beim Ultraschall-Piezomode muss die Kontaktresonanzfrequenz getroffen werden, beim PFM die Phasenverschiebung, bei der das Amplitudensignal maximal wird. Sind diese Bedingungen nicht optimal erfüllt, so führt dies zu einem Kontrastverlust in den entsprechenden Bildern. Des Weiteren tritt eine kontinuierliche Veränderung der Spitze während der Messung auf, da diese beim Abrastern der Oberfläche abgenutzt wird. Diese Probleme erschweren den Einsatz der Messverfahren in der Hochdurchsatztestung. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methoden liegt in ihrer hohen Ortsauflösung, so dass die zu untersuchenden Schichten nur über einen kleinen Bereich qualitativ gut sein müssen. Bei konventionellen

makroskopischen Testmethoden zur Bestimmung piezoelektrischer Eigenschaften, wie z.B. der Impedanzmessung, wird die Schicht mit einer metallischen Elektrode beschichtet. Sie darf über Bereiche von Quadratmillimeter Abmessungen keine Fehler aufweisen, da sonst ein Kurzschluss entsteht und die Messung nicht möglich ist.

Der wesentlichste Nachteil der beiden Messmethoden ist, dass eine Quantifizierung der Materialeigenschaften, zwar möglich, aber sehr aufwendig ist. Dieser Aspekt befürwortet den Einsatz im Hochdurchsatz nicht. Dennoch scheint der Ultraschall-Piezomode als Screening-Methode, um in Frage kommende Materialien herauszufiltern, durchaus geeignet zu sein, denn wie vor allem die Messungen an den Bibliotheken der Generation I belegen, werden auch bekannte piezoelektrische Materialien angezeigt. Die PFM ist eher als Methode zur genauen Charakterisierung und Quantifizierung der Materialien geeignet. Die Ultraschall-Piezomode-Bilder wirken viel plastischer als die PFM-Bilder, da sie durch die Resonanzverstärkung und die Mischung von Lateral- und Vertikal-Signal eine Vielzahl zusätzlicher Informationen enthalten.

Wie die Messungen zeigten, unterscheiden sich die aus den beiden Piezomode-Verfahren resultierenden Bilder in ihrem Aussehen deutlich. Es konnte durch die Vergleichsmessungen von Ultraschall-Piezomode und Piezomode-Kraftmikroskopie, gezeigt werden, dass entweder beide oder kein Verfahren einen Kontrast in den Amplituden-Bildern zeigten. Allerdings scheint der Topographie-Einfluß bei den Ultraschall-Piezomode-Bildern aufgrund der Resonanzverstärkung größer zu sein.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, ist das Ultraschall-Piezomode-Verfahren, wie es zur Zeit für die Hochdurchsatztestung zur Verfügung steht zum ersten Screening auf piezoelektrische Eigenschaften von Materialien einer Bibliothek eingeschränkt nutzbar. Wenn die zu untersuchenden Materialien ähnliche Kontaktresonanzfrequenzen besitzen, kann eine automatisierte Messung sehr gut durchgeführt werden. Durch eine entsprechende kritische Betrachtung der aufgenommen Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen, ist es möglich piezoelektrische Materialien ausfindig zu machen.

Die PFM eignet sich auch als Charakterisierungsverfahren. Mit dieser Messmethode konnte in mehreren Veröffentlichungen gezeigt werden, dass es möglich ist, die d_{33} -Konstante von piezoelektrischen Materialien zu bestimmen [87, 89, 98].

Nach entsprechender Kalibration des Kraftmikroskops sollte es mit Hilfe der Ultraschall-Piezomode-Technik auch möglich sein eine genauere Charakterisierung und Quantifizierung von piezoelektrischen Materialien durchzuführen. Solange diese Arbeiten noch nicht durchgeführt wurden, muss jedoch auf andere Verfahren zur Quantifizierung der piezoelektrischen Eigenschaften zurückgegriffen werden.

2.7 Neu gefundene piezoelektrische Materialien

Zu Beginn der Hochdurchsatz-Untersuchungen an den hochdiversen Startbibliotheken wurden die Mischoxidschichten $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$, $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$ und $\text{Al}_{50}\text{Ba}_{50}$ als piezoelektrisch aktive Materialien identifiziert. Von diesen 5 Materialien sind $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ und $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ bereits für ihre Piezoaktivität bekannt. Zu den beiden Systemen, $\text{Al}_{50}\text{Ba}_{50}$ und $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$, wird in der Literatur nichts explizit bezüglich piezoaktiver Phasen erwähnt, allerdings sind einige Informationen zu Phasen in den ternären Systemen Al-Ba-O und Ba-Co-O aus Phasendiagrammen vorhanden.

Die Al-reichen Phasen des Al-Ba-O-Systems sind recht gut untersucht. In der Nähe der reinen Al_2O_3 -Phase wurden Phasen gefunden, die sich von der β -Alumina-Struktur ableiten lassen und wegen ihrer hohen thermischen Stabilität als potenzielle Katalysatoren für Hochtemperatur-Zersetzungsreaktionen genutzt werden [115]. Die Nachbarphase BaAl_2O_4 dagegen gehört zu der großen Familie der Tridymite $\text{A}[\text{BC}]\text{X}_4$ mit einem großen A-Kation und zwei kleinen Kationen B und C in tetraedrischer Umgebung. Diese Phase besitzt aufgrund der Raumgruppe P6_3 piezo- und pyroelektrische Eigenschaften und zeigt bei tiefen Temperaturen Ferroelektrizität. Im Gegensatz zu den klassischen Ferroelektrika wie z.B. BaTiO_3 hat BaAl_2O_4 nur eine sehr geringe Dielektrizitätskonstante und spontane Polarisierung. Die Sättigungspolarisation zeigt ein Maximum, ohne dass eine Phasenumwandlung zu beobachten ist. Grund für diese Beobachtung ist die Existenz zweier unterschiedlicher kristallographischer Lagen für die Al-Ionen mit zwei anti-parallelen partiellen Polarisierungen mit einer Komponente parallel zur kristallographischen c-Achse, die sich nicht vollständig aufheben. Bei einer Curie-Temperatur von 396 K ändert sich die Kristallsymmetrie von P6_3 ($T = 300 \text{ K}$) nach P6_322 ($T > 396 \text{ K}$) unter Verlust der pyro- und ferroelektrischen hin zu piezo- und paraelektrischen Eigenschaften [116]. Im Gegensatz zu den Al-reichen Verbindungen sind die Ba-reichen Phasen, die in den Bibliotheksgenerationen II und III als piezoaktiv gefunden wurden, weniger gut untersucht. Insbesondere die $\text{Al}_{10}\text{Ba}_{90}$ -, $\text{Al}_{30}\text{Ba}_{70}$ - und $\text{Al}_{40}\text{Ba}_{60}$ -Schichten waren laut Aussage der Ultraschall-Piezomode-Messungen sehr aktiv. In diesem Phasenbereich existieren lediglich zu

den Verbindungen $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ Daten aus Einkristallstrukturanalysen [117, 118]. Die erste kristallisiert in einer azentrischen Raumgruppe. In kinetischen Studien zur Abfolge der Phasenbildungen im System $\text{BaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ zeigte sich, dass die Phase $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ nach BaAl_2O_4 so schnell gebildet wird, dass sie nur selten zu beobachten ist und daher eine sehr hohe Stabilität aufweist [119]. Darüber hinaus sind Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Phasen $\text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$ und $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{O}_8$ bekannt, die aber nicht weiter strukturell beschrieben sind [120].

Das System Ba-Co-O wurde aufgrund seines Potenzials als Elektroden-, Katalysator- und Membranmaterial häufig in Zusammenhang mit einer Dotierung durch Lanthanoid-Ionen untersucht, d.h. man findet es als binären Schnitt im ternären Phasendiagramm $\text{BaO-CoO-La}_2\text{O}_3$ wieder. In diesem werden nur die Co(IV)-Verbindungen Ba_2CoO_4 und BaCoO_3 beschrieben [121]. Die Verbindung BaCoO_3 kristallisiert im hexagonalen Perowskit-Strukturtyp. Die Formel wird häufig mit einem Sauerstoff-Defizit als $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ angegeben. Bei $\delta = 0.77$ soll sogar der kubische Perowskit als Strukturtyp auftreten [122]. Eine strukturelle Deformation durch Peierls-Verzerrung des hexagonalen Perowskits-Typs durch Hantel-Bildung in der äquidistanten Co-Kette der flächenverknüpften Oktaeder tritt nach theoretischen Rechnungen nicht auf, d.h. es gibt keine Verzerrung in eine azentrische Raumgruppe und somit ist das Material nicht piezoelektrisch. [123]. Auch auf der Co-reichen Seite des Phasendiagramms gibt es Verbindungen der Formel $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ und $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$, die in zentrischen Raumgruppen kristallisieren und somit auch keine Piezoaktivität zeigen [124]. In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1960 wird von der Verbindung BaCoO_2 berichtet, die demnach in einer azentrischen Raumgruppe kristallisiert und somit potenzielle piezoelektrische Eigenschaften hat.

Die zu den Systemen Al-Ba-O und Ba-Co-O gefundenen Phasendiagramme konzentrieren sich hauptsächlich auf den Hochtemperaturbereich, d.h. den Bereich in der Nähe der Schmelzpunkte, und bilden daher fast ausnahmslos nur die thermodynamisch stabilen Produkte ab. Gerade im Subsolidusbereich werden aber in vielen Fällen zusätzliche Phasen gefunden, die einen sehr begrenzten thermodynamischen Stabilitätsbereich haben oder sogar nur metastabil oder nur kinetisch stabil sind. Beispielsweise können auch die verwendeten Dotierungen dazu führen, dass eine solche Phase stabilisiert wird. Gerade die Synthese über Sol-Gel-Methoden, und hier im Besonderen die Herstellung dünner Filme, ist wegen der niedrigen angewandten Kalzinierungstemperaturen von maximal 500°C dazu prädestiniert, nur bedingt stabile Produkte zu liefern.

3. Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 6 Schichtbibliotheken mit 437 Materialien hergestellt und mittels des Ultraschall-Piezomodes auf ihre piezoelektrischen Eigenschaften getestet. In diesem Kapitel der Arbeit wird zunächst die allgemeine Herstellung der Materialbibliotheken (Abschnitt 3.1) und dann die Durchführung der Ultraschall-Piezomode- (Abschnitt 3.2.1) sowie der PFM-Messungen (Abschnitt 3.2.2) beschrieben.

3.1 Herstellung der Schichtbibliotheken

Sämtliche Bibliotheksplanungen erfolgten mit Hilfe der Software *Plattenbau* [101, 125]. Anhand der Synthesevorschrift wurden parametrisierte Rezepte in der Programmiersprache *Python* angefertigt, die dann in das Programm *Plattenbau* eingelesen wurden. Anschließend berechnete die Software ausgehend von den vom Benutzer gewünschten Probenzusammensetzungen die einzelnen Pipettierschritte, die der Roboter bei der Synthese umzusetzen hat. Es wurde eine Pipettierliste erstellt, die direkt von der Software des Syntheseroboters geladen werden kann. Zur Herstellung der Reaktionsmischungen und zum Auftragen der fertigen Sole auf das Substrat wurde ein kommerziell erhältlicher Pipettierroboter (Packard MultiPROBE II ex) eingesetzt. Dieser ist mit einem Roboterarm mit vier Pipettiernadeln ausgerüstet und zeichnet sich durch seine hohe Pipettiergenauigkeit von 0,2 μL aus. Alle für die Sol-Gel-Synthese notwendigen Reagenzien wurden als Flüssigkeiten vorgelegt. Hierbei war es wichtig, möglichst niederviskose, nicht flüchtige und über die gesamte Dauer der Synthese stabile Vorstufen einzusetzen. Diese Vorstufen wurden als 0,2 M Lösungen in einem Isopropanol-Propionsäure-Gemisch vorgelegt, die in 10 mL-Rollrandgläschen auf dem so genannten Reagenzienrack positioniert wurden. Von dort wurden dann die Volumina der verschiedenen Eduktlösungen entsprechend der Pipettierliste entnommen und in die entsprechenden Probenfläschchen im so genannten Syntheserack abgegeben. Dieses Syntheserack bestand aus einer

Mikrotiterplatte mit 8 x 12 Vertiefungen. Jede Vertiefung einer solchen Platte kann ein maximales Volumen von 300 μl aufnehmen. Nachdem alle Pipettierschritte vom Roboter zur Erzeugung der fertigen Sole durchgeführt wurden, erfolgte die Durchmischung der Reaktionslösungen in der Mikrotiterplatte durch 30minütiges Rütteln auf einem Orbitalschüttler bei höchster Stufe. Danach wurden die präparierten Sole zusammen mit dem Bibliothekssubstrat auf der Arbeitsfläche des Roboters positioniert. Als Substrate zur Bibliotheksherstellung wurden vorstrukturierte Wafer der Firma Siemens eingesetzt (siehe Abbildung 3-1). Dabei handelte es sich um Pt/Ir-beschichtete 6"-Silizium-Wafer (\varnothing 150 mm), in die 9 x 9 kreisförmige Rillen gesandstrahlt wurden, so dass separate kreisförmige Bereiche entstanden sind [54].

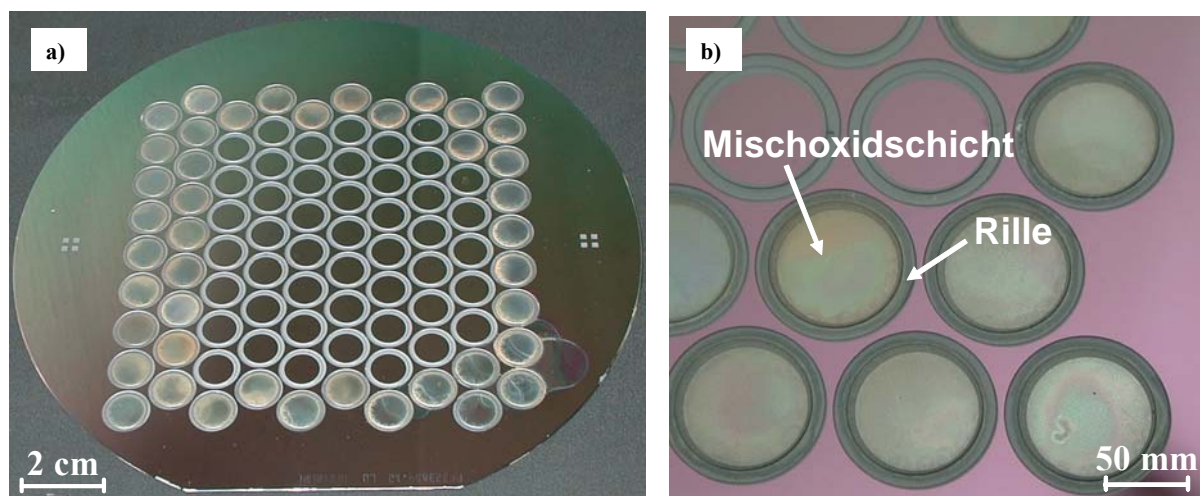


Abbildung 3-1: a) Schichtbibliothek auf 6"-Siemens-Wafer und b) vergrößerter Ausschnitt dieser Bibliothek

Das fertige Sol wurde mit dem Pipettierroboter in die Mitte dieser durch Gräben voneinander abgegrenzten Bereiche aufgebracht. Durch die Beschaffenheit des Substrats kann die überschüssige Menge in diese Rillen ablaufen und man erhält eine gleichmäßig verteilte Schicht. Dieses Prinzip ist in Abbildung 3-2 schematisch verdeutlicht.



Abbildung 3-2: Schematische Darstellung: Ausbreitung der Flüssigkeit auf dem strukturierten Substrat

Die Pt/Ir-Beschichtung des Bibliothekswafers diente als Gegenelektrode bei den durchgeführten Piezomode-Messungen.

Nachdem alle Sole auf den Wafer aufgebracht wurden, wurde der beschichtete Wafer für 5 Minuten auf einer auf 300°C vorgeheizten Heizplatte getempert. Anschließend wurde wieder eine Beschichtung durchgeführt und das Substrat erneut getempert. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt, um eine ausreichende Schichtdicke zu erhalten. Danach wurde die Bibliothek mit einer Aufheizrate von 2°C/h auf 500°C erhitzt und für 2 Stunden in Umgebungsluft kalziniert.

Für alle in dieser Arbeit hergestellten Mischoxidschichten wurde eine leicht abgewandelte Sol-Gel-Synthese, die von JÉHANNO et al. beschrieben wurde, eingesetzt [107]. In der Originalvorschrift wird als Lösemittel ein Gemisch aus 3 Teilen Isopropanol und 2 Teilen Propionsäure eingesetzt, in dem die Metallvorstufen bei 200°C unter Sieden erhitzt wurden, bis sie sich gelöst hatten. Dieses Gemisch wurde durch ein 1:1-Gemisch aus Isopropanol und Propionsäure ersetzt. Auch wird in der Originalsynthেসevorschrift zur Stabilisierung der feuchtigkeitsempfindlichen Alkoxide Ethylenglykol als Komplexbildner zugegeben. Da sich in Vorversuchen zeigte, dass ohne Einsatz des Komplexbildners bessere Schichtqualitäten erzeugt werden können, wurde auf ihn bei allen Synthesen verzichtet. Da die Sole relativ zügig verarbeitet wurden, konnte bei ihnen keine Beeinträchtigung durch das fehlende Ethylenglykol festgestellt werden.

Sämtliche verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben, mit Ausnahme des Wolfram-Peroxyesters, dessen Synthese im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

Synthese der verwendeten Wolfram-Vorstufe

Entsprechend der Vorschrift von CRONIN et al. [126] wurden in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter 3,22 g (0,018 mmol) Wolframpulver, 200 mL (3,5 mol) Eisessig und 6 mL entionisiertes Wasser vorgelegt. Der Dreihalskolben wurde in ein Eis/Viehsalz-Gemisch getaucht und die in ihm befindliche Mischung unter Rühren auf Eisbadtemperatur abgekühlt. Danach wurden 150 mL (1,75 mol) einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung mit einem Gehalt von 35 % schrittweise über den Tropftrichter zugefügt, so dass eine Temperatur von 25°C nicht überschritten wurde.

Man erhielt eine klare, gelbe Lösung, die anschließend für etwa 12 h bei Raumtemperatur gerührt und für weitere 12 h bei 50°C refluxiert wurde. Das Lösungsmittel wurde mit Hilfe

eines Rotationsverdampfers entfernt und man erhielt 7,431 g des so genannten W-Peroxyensäure-Produktes.

Zur Säuberung des erhaltenen Feststoffs wurde dieser in trockenem Ethanol umkristallisiert. Dazu wurden 7,25 g des Feststoffs in 50 mL Ethanol über Nacht gerührt und das Lösungsmittel anschließend mittels eines Rotationsverdampfers entfernt. Der so genannte W-Peroxyester wurde erneut in 70 mL trockenem Ethanol aufgelöst und somit eine 0,27 M Lösung dieser Verbindung erhalten.

3.2 Untersuchung der Bibliotheken mittels Kraftmikroskopie

3.2.1 Ultraschall-Piezomode-Technik

Zunächst wurden die Bibliotheken in einer Aluminium-Halterung unter dem Rasterkraftmikroskop positioniert. Um eine elektrostatische Aufladung zu vermeiden, wurden die Bibliotheken mit Hilfe von Silberleitlack sorgfältig geerdet. Für die Ultraschall-Piezomode-Messungen wurden leitfähige mit Pt/Ir-beschichtete Silizium-Blattfedern der Firma Nanoworld (Typ „EFM“) eingesetzt. Typische geometrische Abmessungen einer Blattfeder dieses Typs sind $219 \times 25 \times 2,6 \mu\text{m}^3$. Die Federkonstanten dieser Balken liegen normalerweise zwischen 0,5 und 9,5 N/m und ihre erste freie Resonanz ist typischerweise zwischen 45 und 115 kHz zu finden. Bei der Ultraschall-Piezomode-Kraftmikroskopie wird zwischen einem leitfähigen Federbalken und einer Elektrode an der Unterseite einer piezoelektrischen Probe eine Wechselspannung angelegt, durch die die Probe aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts in Schwingungen versetzt wird. Die Blattfeder ist mit der Probenoberfläche in Kontakt, so dass diese angeregte Schwingung der Probe in den Federbalken übertragen wird. Die Schwingung wird durch die im Kraftmikroskop integrierte Photodiode detektiert. Dabei wird der niederfrequente Signalanteil (bis ca. 50 kHz) sowohl für die Regelschleife des Rasterkraftmikroskops als auch zur Abbildung der Topographie der Probe verwendet. Die Funktion der Regelschleife des Kraftmikroskops ist es, die Kraft, mit der die Tastspitze auf die Probenoberfläche drückt, konstant zu halten. Amplitude und Phase des hochfrequenten Anteils (bis ca. 3 MHz) werden für das Ultraschall-Piezomode-Bild oder zur Aufnahme von Kontaktresonanzfrequenzspektren verwendet. Die Resonanzen des Federbalkens in Kontakt mit der Probe werden Kontaktresonanzfrequenzen genannt.

In Abbildung 3-3 ist der für die Ultraschall-Piezomode-Messungen verwendete Messaufbau schematisch dargestellt. Er besteht aus einem Rasterkraft-Mikroskop (Dimension 3000, Digital Instruments, Santa Barbara, CA), einem Heterodyn-Vorschaltkonverter (HMS, Modell 5311, Frequenzbereich 75 kHz – 10 MHz), einem Lock-In-Verstärker (SR-830 DSP Lock-In-Verstärker, Scientific Instruments, Frequenzbereich 1 mHz – 102 kHz) und einem Funktionsgenerator (Hewlett Packard 33120A). Die Messung des Schwingungssignals des Federbalkens erfolgt über den internen Photodetektor des Kraftmikroskops. Dieses Signal wird aus dem Kraftmikroskop heraus zu einem Konverter geführt, wo es auf eine Zwischenfrequenz von 20 kHz herabgemischt wird. Der Konverter verwendet das Anregungssignal des Funktionsgenerators als Referenz und konvertiert dieses ebenfalls auf 20 kHz. Der Lock-In-Verstärker misst Amplitude und Phase des Zwischenfrequenzsignals. Das verstärkte Signal wird in das Rasterkraftmikroskop zurückgespeist und als Amplitudenbild im Kraftmikroskop abgebildet. Unterschiede in der Orientierung der Domänen in der Probe verursachen eine Änderung der erzwungenen Schwingung des Federbalkens. Das Ultraschall-Piezomode-Bild zeigt diese Schwingungsamplituden als Farbwerte kodiert.

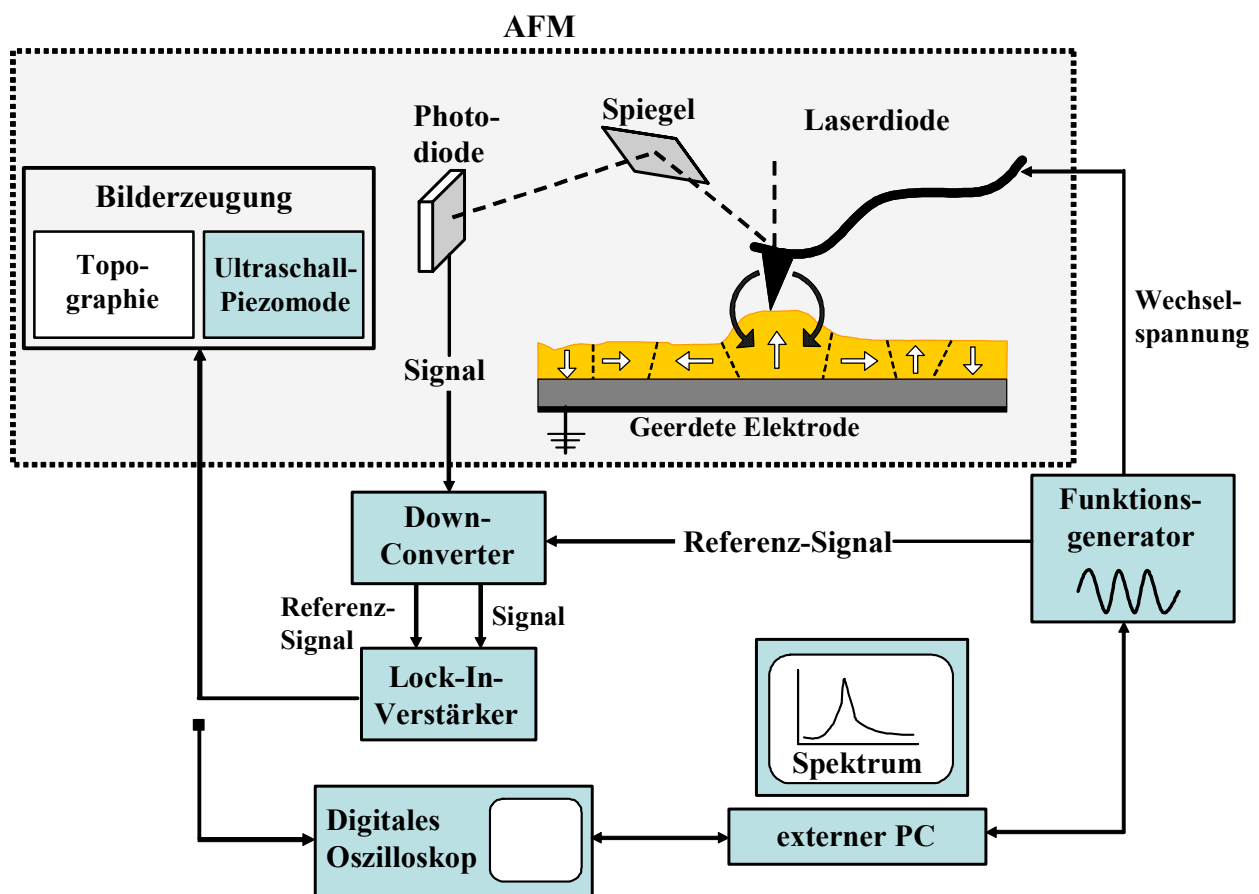


Abbildung 3-3: Schematischer Messaufbau für Ultraschall-Piezomode-Messungen

Zur Messung von Kontaktresonanzfrequenzspektren können Amplitude und Phase des verstärkten Signals auch über eine Einheit aus Oszilloskop und Computer ausgekoppelt werden. Hierbei wird die Blattfeder nicht bei einer festen Frequenz angeregt, sondern der Funktionsgenerator durchläuft einen voreingestellten Frequenzbereich (Sweepmodus). Das analoge Amplitudensignal wird über das gesamte Frequenzintervall in einem Digital-Oszilloskop (LeCroy 9350) dargestellt, digitalisiert und über eine Schnittstelle in den Messrechner eingespeist.

Die Kontaktresonanzfrequenz wird vor der eigentlichen Ultraschall-Piezomode-Messung im Kraft-Abstands-Kurven-Modus des Rasterkraftmikroskops bestimmt. Das Kraft-Abstands-Kurven-Signal (oberer Teil der Abbildung 3-4) wird vom Kraftmikroskop erhalten, während das Ultraschall-Piezomode-Signal (unterer Teil der Abbildung 3-4) vom Downconverter eingespeist wird.

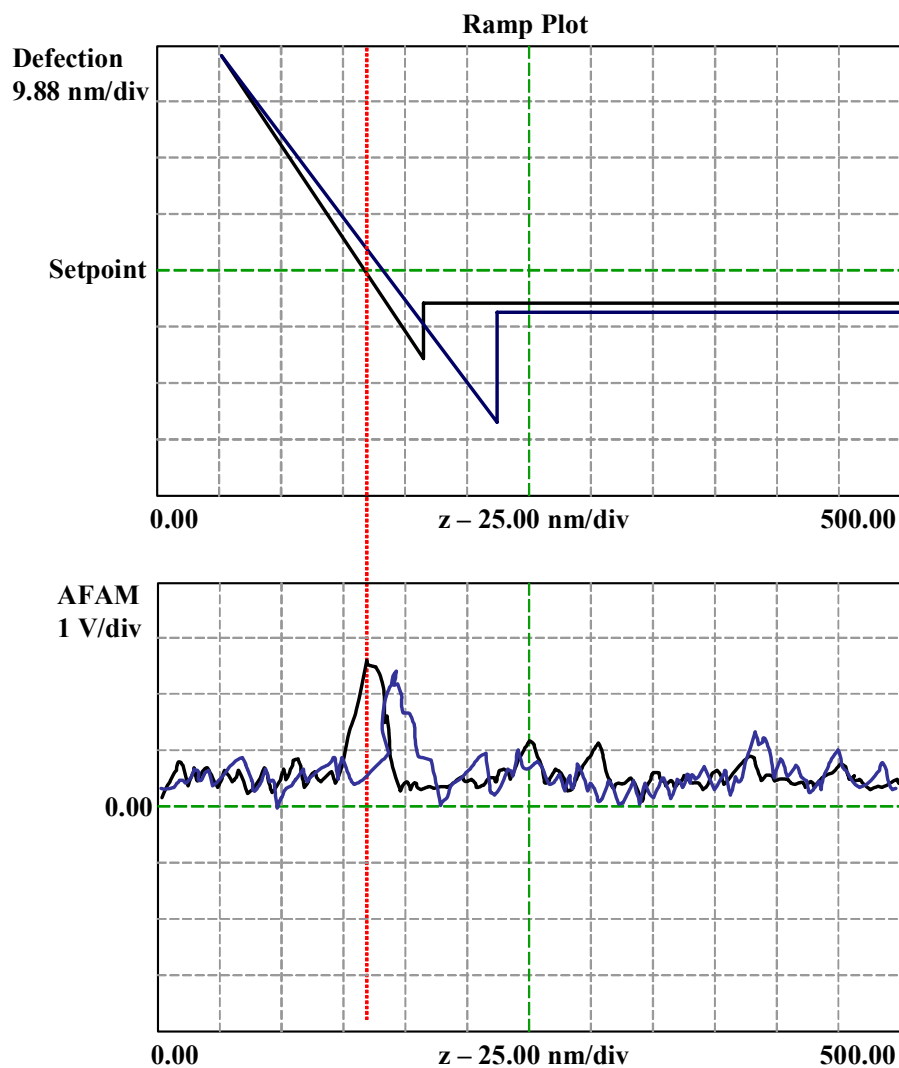


Abbildung 3-4: Bestimmung der Kontaktresonanzfrequenz im Kraft-Abstands-Kurven-Modus bei der Ultraschall-Kraftmikroskopie-Messung

Da die erste Kontaktresonanzfrequenz zwischen der ersten und zweiten freien Resonanz des Federbalkens liegt, wird bei den hier verwendeten Federbalken-Typen (siehe oben) mit Hilfe des Funktionsgenerators manuell ein Frequenzbereich von 150 bis 400 kHz durchlaufen. Während des Rasterns wird mit Hilfe der Regelschleife des Kraftmikroskops eine bestimmte statische Auflagekraft (Setpoint) durch den Bediener voreingestellt. Die Frequenz, die am Setpoint der Kraft-Abstands-Kurve gefunden wird, entspricht der Kontaktresonanzfrequenz (siehe Abbildung 3-4).

Automatisierte Ultraschall-Piezomode-Messung

Die Nanoscope-Software (Version 5.12rb, Digital Instruments, Santa Barbara, CA) ermöglicht durch ein Anwendungstool namens *Programmed Move* die automatisierte Durchführung von Kraftmikroskop-Messungen. Dazu muss dem Programm zunächst jede Probenposition, die während einer automatisierten Messung angefahren werden sollen, mitgeteilt werden, indem diese zunächst einmal manuell angefahren und gespeichert werden. Anschließend ist das Kraftmikroskop in der Lage die festgelegten Probenpositionen automatisiert anzufahren und dort mit dem Federbalken in Kontakt zu gehen, um eine Messung durchzuführen. Da die verwendeten Bibliothekswafer alle identisch sind, ist so möglich nach einmaligem abspeichern der Probenpositionen dieses Programm für alle Bibliotheken wieder zu verwenden. Allerdings ist es dem Dimension 3000 nicht möglich alle 99 Schichten einer Bibliothek zu erreichen, da der Verfahrensweg des Kraftmikroskops eingeschränkt ist. Deshalb muss die Messung der Bibliothek in zwei Teilschritten erfolgen. Dazu wird die Bibliothek in zwei Teilbereiche unterteilt, die nacheinander vermessen werden. Da die Teilbereiche der Bibliothek deckungsgleich sind, kann durch eine manuelle Drehung der Bibliothek um 180° der 1. Bereich in den 2. Bereich überführt werden, so dass im Normalfall eine Bibliothek mit dem gleichen programmierten Verfahrensweg vermessen werden kann. Dieser Verfahrensweg wird immer minimal gewählt, um eine möglichst zeiteffiziente Messung zu gewährleisten.

Als nächstes müssen zunächst sämtliche Einstellungen wie bei einer manuellen Aufnahme vorgenommen werden. Dazu wird anhand einer Probe auf der Bibliothek die Kontaktresonanzfrequenz des Systems Spitze-Probe bestimmt, mit der das Bild im Ultraschall-Piezomode aufgenommen werden soll. Die Kontaktresonanzfrequenz liegt zwischen der ersten und der zweiten freien Resonanz des Federbalkens. Diese Kontaktresonanzfrequenz wird für die Messung sämtlicher Schichten auf der Bibliothek beibehalten. Sämtliche Parameter wie Rasterge-

schwindigkeit, Bildgröße, Rückkoppelinstellungen, Höhenskala des Topographie-Bildes, Spannungsskala usw. müssen ebenfalls anhand einer Probe eingestellt werden. Anschließend kann die automatisierte Messung einer Schichtbibliothek mittels Ultraschall-Piezomode gestartet werden.

3.2.2 PFM-Technik

Auch bei den PFM-Messungen wurde die Bibliothek in einer Aluminium-Halterung unter dem Rasterkraftmikroskop fixiert und mit Hilfe von Silberleitlack sorgfältig geerdet. Als Federbalken wurden hier auch leitfähige mit Pt/Ir-beschichtete Silizium-Blattfedern der Firma Nanoworld (Typ „EFM“) eingesetzt.

Der für die PFM-Messungen verwendete Messaufbau ist in Abbildung 3-5 schematisch mit allen Signalwegen skizziert. Er besteht aus einem Rasterkraft-Mikroskop (Dimension 3100, Digital Instruments, Santa Barbara, CA), einem Lock-In-Verstärker (7260 DSP, EG & G Instruments) und einem Funktionsgenerator (Hewlett Packard 33120 A).

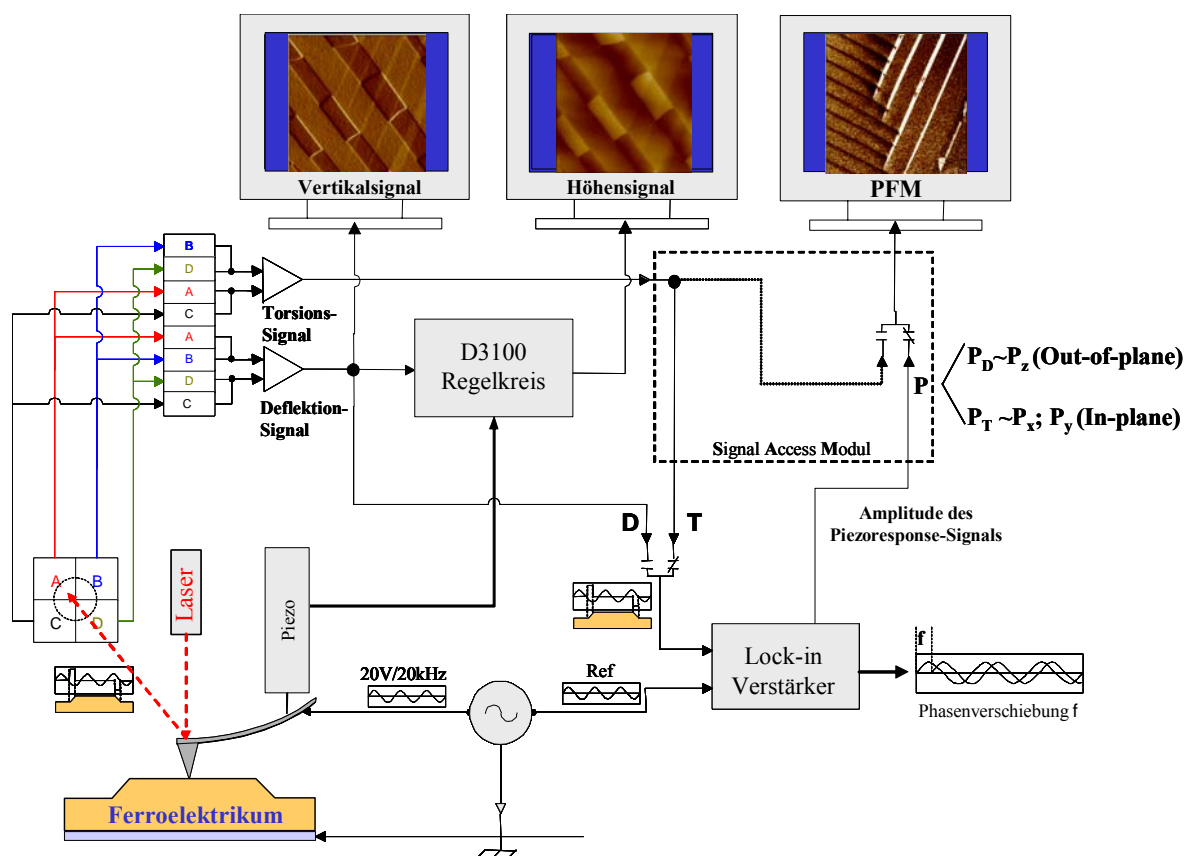


Abbildung 3-5: Schematischer Versuchsaufbau zum Piezomode-Modus [84]

Wie auch beim Ultraschall-Piezomode erfolgt die Messung des Schwingungssignals des Federbalkens über den internen Photodetektor des Kraftmikroskops. Die Piezomode-Messung erfolgt wie die Ultraschall-Piezomode-Messung im Kontakt-Modus. Der Federbalken rastert die Probenoberfläche ab und wird dabei, wie in Kapitel 1.4 bereits beschrieben, ausgelenkt. Durch einen PI-Regler wird bei der Abrasterung der Oberfläche der Topographieeinfluss minimiert. Das erhaltene Steuersignal gibt die Oberflächentopographie wieder. Zur Darstellung eignet sich auch direkt das Vertikal-Signal, da es einen besonders plastischen Eindruck vermittelt, allerdings enthält dieses Signal keine quantitativen Höheninformationen. Wie bereits im Kapitel 2.6 erwähnt sind im Piezomode den Vertikal- und den Lateral-Signalen auch die entsprechenden elektromechanischen Schwingungen der Oberfläche überlagert. Bei der Lock-In-Analyse werden die Topographie- und Piezomode-Signale über das Signal-Access-Modul (SAM) des Kraftmikroskops ausgekoppelt, mit Hilfe des bekannten Referenzsignals voneinander getrennt und anschließend für die Darstellung der Signale wieder ins Kraftmikroskop eingeschleust.

Um bei der PFM-Messung einen guten Kontrast im Amplitudenbild zu erreichen, muss der Phasenwinkel φ so optimiert werden, dass das Amplitudensignal maximal wird. Dazu wird die Spitze des Federbalkens zunächst auf einem Punkt der Oberfläche der Probe positioniert, indem der Rasterbereich auf 0 nm gesetzt wird. Anschließend erfolgt die Optimierung der Phasenverschiebung durch den Lock-In-Analysator, in dem dieser automatisch durch Phasenvariation das maximale Amplitudensignal ermittelt. Dann wird der Rasterbereich wieder vergrößert und somit das Amplitudensignal A vom gesamten Rasterbereich bei der ermittelten konstanten Phasenverschiebung aufgenommen.

3.3 Synthese und Untersuchung der Schichtbibliotheken

3.3.1 Bibliotheksgeneration I (Bibliotheken Nr.1-4)

Synthese der Bibliotheken Nr. 1-4

Die Startbibliotheken (Bibliotheken 1-4) wurden hochdivers gestaltet, indem alle Elemente, die über die gewählte Syntheseroute zugänglich waren, als 50:50-Mischungen miteinander kombiniert wurden. Um die Eduktlösungen herzustellen, wurden die in Tabelle 3-1 und 3-2 aufgelisteten Mengen an Metallvorstufen in 25 mL-Bechergläsern aus Glas eingewogen und

mit den entsprechenden Volumina an Isopropanol-Propionsäure-Gemisch versetzt, um 0,2 M Reaktionslösungen zu erhalten. Diese Lösungen wurden dann in ihren Behältnissen gewogen, bevor sie bei 200°C für etwa 30 Minuten unter Rühren aufgekocht wurden. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde durch erneute Wägung die Menge des verdampften Lösemittels festgestellt und diese Menge wieder nachgefüllt, um die Konzentration der Lösung ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) wieder einzustellen. Danach konnten die Eduktlösungen dem Pipettierroboter zur Synthese bereitgestellt werden.

Tabelle 3-1: Übersicht der verwendeten Alkoxidlösungen ($c = 0,2 \text{ mol/l}$)

Metallalkoxid	Einwaage [g]	1:1-Isopropanol-Propionsäure-Gemisch-Volumen [mL]
$\text{Sb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ^{a)}	0,487	8,0
$\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	0,264	4,5
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	0,548	8,0
$\text{Y}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ^{b)}	0,426	8,0
$\text{V}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ^{c)}	0,394	8,0
$\text{Mo}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ ^{d)}	0,626	8,0
$\text{W}(\text{OC}_3\text{H}_7)_6$ ^{e)}	0,862	8,0

^{a)} wird im Belegungsplan als Sb^2 bezeichnet

^{b)} wird im Belegungsplan als Y^2 bezeichnet

^{c)} wird im Belegungsplan als V^1 bezeichnet

^{d)} wird im Belegungsplan als Mo^1 bezeichnet

^{e)} wird im Belegungsplan als W^2 bezeichnet

Zahlreiche Vorversuche, bei denen die verwendete Syntheseroute konventionell getestet wurde, zeigten, dass nicht alle Eduktlösungen, die miteinander gemischt werden, ein stabiles Sol ergeben. So war beispielsweise bekannt, dass eine Lösung des Sb-Acetat-Salzes ($\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$) zwar mit einer Lösung des Mg-Acetat-Salzes ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ein klares Sol zur Folge hat, aber die Verwendung von Sb-Isopropoxid $\text{Sb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ als Precursor zu einem Niederschlag im Reaktionsgemisch führt. Aufgrund dieser Erfahrungen wurden die Elemente Sb, Y, V, Mo, W und Ca zweimal aus unterschiedlichen Metallvorstufen eingesetzt. Mit Hilfe des Syntheseroboters wurden je 250 μL Reaktionslösung aller 50:50-Mischungen in Mikrotiterplatten erzeugt. Diese Mikrotiterplatten wurden auf dem Orbitalschüttler auf höchster Stufe für ca. 30 Minuten geschüttelt, um eine optimale Durchmischung der Reaktionslösungen zu gewährleisten. Danach applizierte der Roboter je 1 μL Eduktlösung in einen kreisförmigen Bereich des Bibliothekswafers. Nachdem der Wafer mit allen Solen einmal beschichtet wurde, wurde er für 5 Minuten auf einer vorgeheizten Heizplatte bei 300°C getempert. Dieser Beschichtungs- sowie Tempervorgang wurde dreimal wiederholt, bevor der beschichtete Wafer für 2 Stunden bei 500°C kalziniert wurde.

Tabelle 3-2: Übersicht der verwendeten Metallsalzlösungen (c = 0,2 mol/l)

Metallsalz	Einwaage [g]	1:1-Isopropanol-Propionsäure-Gemisch-Volumen [mL]
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	0,519	8,0
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	0,409	8,0
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	0,618	8,0
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,399	8,0
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	0,565	8,0
$\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,698	8,0
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,344	8,0
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,431	8,0
$\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,514	8,0
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,398	8,0
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$	0,431	8,0
$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ^{a)}	0,480	8,0
$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	0,329	8,0
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{b)}	0,613	8,0
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,477	8,0
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,721	8,0
$\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ^{c)}	0,424	8,0
$\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_5$ ^{d)}	0,527	8,0
W-Peroxysäure-Produkt ^{e)}	6 mL	2,1
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{f)}	0,282	8,0
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^{g)}	0,378	8,0

^{a)} wird im Belegungsplan als Sb¹ bezeichnet

^{b)} wird im Belegungsplan als Y¹ bezeichnet

^{c)} wird im Belegungsplan als V² bezeichnet

^{d)} wird im Belegungsplan als Mo² bezeichnet

^{e)} wird im Belegungsplan als W¹ bezeichnet

^{f)} wird im Belegungsplan als Ca¹ bezeichnet

^{g)} wird im Belegungsplan als Ca² bezeichnet

Untersuchung der Bibliotheken Nr. 1-4

Die Bibliotheken wurden mit dem Ultraschall-Piezomode, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, vermessen. Da die Kontaktresonanzfrequenzen der einzelnen Materialien stark voneinander abwichen, konnten die Untersuchungen dieser Bibliotheken nicht automatisiert erfolgen. Bei sämtlichen Proben wurde manuell die Kontaktresonanzfrequenz bestimmt.

Zur Überprüfung der Sensorspitze wurde nach dem Vermessen einiger Bibliotheksschichten das PZT-Referenzmaterial PIC151 der Firma PI Ceramics vermessen. Dabei handelt es sich um eine piezoelektrische Keramik, die vor allem für Ultraschall-Wandler im Niederfrequenzbereich und zur Mikropositionierung verwendet wird. Eine genaue Spezifikation des Materials sind in Tabelle 3-3 zu finden.

Tabelle 3-3: Datenblatt PIC151

Dichte [g/cm ³]	Curie Temperatur [°C]	Relative Dielektrizitätskonstante ϵ_{33}/ϵ_0	d_{33} [pm/V]
7,80	250	2400	450

3.3.2 Bibliotheksgeneration II (Bibliothek Nr. 5)

Synthese der Bibliothek Nr. 5

Die binären Mischoxide Bi_xV_y , Co_xFe_y , Bi_xZn_y und Ba_xCo_y wurden, über ihren gesamten Zusammensetzungsbereich in 10 Mol-%-Schritten variiert, synthetisiert. Auf die wiederholte Herstellung der Zusammensetzungen $\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}$, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ und $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$ wie sich bereits auf den Vorgängerbibliotheken befanden, wurde verzichtet. Die in Tabelle 3-4 aufgeführten Mengen an Metallsalzen wurden in 50 mL-Bechergläser eingewogen und mit jeweils 30 mL des Isopropanol-Propionsäure-Gemischs versetzt. Das Ganze wurde unter Rühren bei 200°C für etwa 30 Minuten erhitzt. Nachdem die Eduktlösungen abgekühlt waren, wurde das verdampfte Lösungsmittel wieder aufgefüllt und die Reaktionslösungen konnten zur Verarbeitung mit dem Syntheseroboter eingesetzt werden.

Tabelle 3-4: Übersicht der verwendeten Metallsalzlösungen (c = 0,2 mol/l)

Metallsalz	Einwaage [g]	1:1-Isopropanol-Propionsäure-Gemisch-Volumen [mL]
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	1,955	30,0
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	1,535	30,0
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	2,339	30,0
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,499	30,0
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	2,122	30,0
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,791	30,0
$\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	1,599	30,0

Analog wie bereits bei der Synthese der Bibliotheken Nr. 1-4 beschrieben, wurden die Reaktionslösungen mit Hilfe eines Pipettierroboters in Mikrotiterplatten erzeugt, auf das Bibliothekssubstrat aufgebracht und anschließend kalziniert.

Untersuchung der Bibliothek Nr. 5

Diese Bibliothek wurde manuell mittels Ultraschall-Kraftmikroskopie untersucht. Zudem wurden jeweils an drei Punkten jeder Schicht der Bibliothek Spektren aufgenommen, um die Kontaktresonanzfrequenz zu bestimmen. Die Vorgehensweise zur Aufnahme der Spektren ist in Kapitel 3.2.1 ausführlich beschrieben.

3.3.3 Bibliotheksgeneration III (Bibliothek Nr. 6)

Synthese der Bibliothek Nr. 6

Die Verbindungen $\text{Al}_{10}\text{Ba}_{90}$, $\text{Al}_{30}\text{Ba}_{70}$ und $\text{Al}_{40}\text{Ba}_{60}$ wurden jeweils mit 6-Mol% der Elemente Fe, Ni, Sb, Pb, Ca, Mo, Mn, La, Mg, Yt, Co, Sr, Y, Sn, Zn, Ti, Nd, V und Bi dotiert. Die Vorgehensweise bei der Herstellung dieser Bibliothek ist identisch mit der Synthese der Bibliotheken Nr.1-5 und wird daher hier nicht noch einmal explizit beschrieben. Aus den in Tabelle 3-5 aufgeführten Metallvorstufen und Lösemittelmengen wurden die Eduktlösungen hergestellt.

Tabelle 3-5: Übersicht der verwendeten Metallvorstufen ($c = 0,2 \text{ mol/l}$)

Metallsalz	Einwaage [g]	1:1-Isopropanol-Propionsäure-Gemisch-Volumen [mL]
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	2,515	40,0
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	2,062	40,0
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	0,619	8,0
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,401	8,0
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	0,565	8,0
$\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,692	8,0
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,369	8,0
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,430	8,0
$\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,508	8,0
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,399	8,0
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$	0,448	8,0
$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3^{\text{a)}$	0,478	8,0
$\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	0,559	8,0
$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	0,330	8,0
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	0,711	8,0
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{b)}$	0,633	8,0
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,447	8,0
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,717	8,0
$\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2^{\text{c)}$	0,430	8,0
$\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_5^{\text{d)}$	0,514	8,0
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{\text{g)}$	0,384	8,0

Untersuchung der Bibliothek Nr. 6 mittels Ultraschall-Piezomode

Nachdem stichprobenartig einzelne Schichten der Bibliothek manuell mit dem Kraftmikroskop angefahren und ihre Kontaktresonanzfrequenzen bestimmt wurden, wurde festgestellt, dass die Kontaktresonanzfrequenzen der einzelnen Materialien sehr ähnlich waren. Sie lagen zwischen 260,1 und 276,9 kHz. Daraufhin wurde die Bibliothek automatisiert, wie in Kapitel 2.2 und 3.2.1 beschrieben, vermessen. Zunächst wurden alle Positionen auf der Bibliothek

manuell angefahren und mit Hilfe des Tools „Programmed Move“ abgespeichert. Die festgelegten Fahrwege des Kraftmikroskops für die automatisierte Messung sind in Abbildung 3-6 dargestellt. Sie wurden aufgrund der Größe der Bibliothek in 2 Teilbereiche unterteilt.

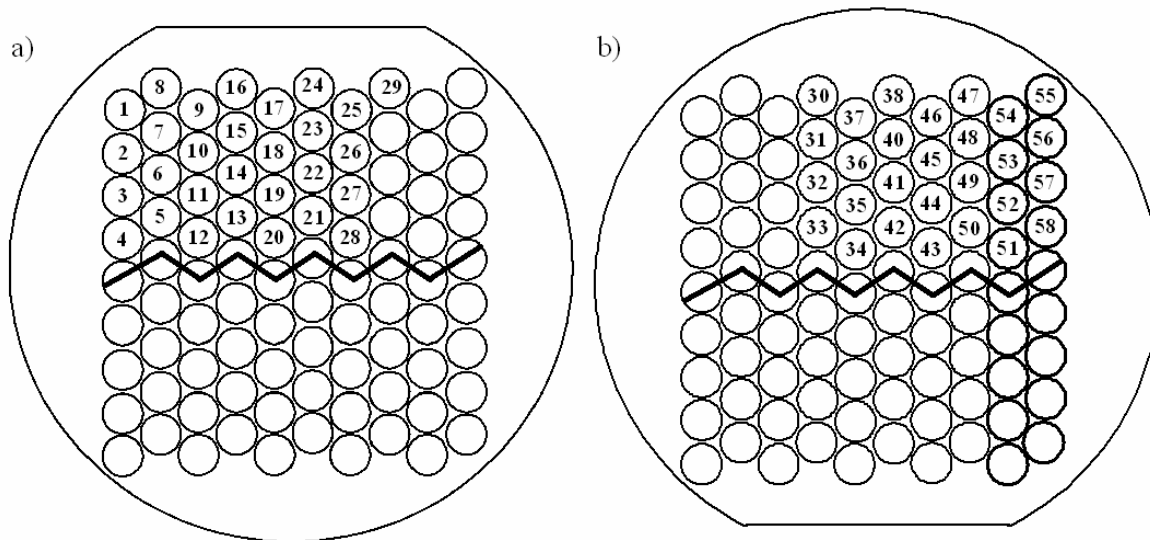


Abbildung 3-6: Verfahrweg des Kraftmikroskops auf der Bibliothek Nr.6: a) 1. Teilbereich und b) 2. Teilbereich nach 180°-Drehung der Bibliothek

Zunächst wurde an der 1. Probe die Kontaktresonanzfrequenz manuell eingestellt und der 1. Teilbereich wie er in Abbildung 3-6 a) zu sehen ist, automatisiert bei einer Kontaktresonanzfrequenz von 264,8 kHz vermessen. Danach wurde die Bibliothek um 180° gedreht und an der Probe Nr. 30 erneut die Kontaktresonanzfrequenz manuell ermittelt. Diese erneute Einstellung der Kontaktresonanzfrequenz wurde vorgenommen, um ein optimales Bild zu erhalten, da sich die Spitze während der ersten 29 Messungen verändert hatte. Der 2. Teilbereich wie er in Abbildung 3-6 b) zu sehen ist, wurde dann automatisiert bei einer Kontaktresonanzfrequenz von 269,0 kHz untersucht. Als Anregungsspannung wurde stets eine Spannung von 4 V eingestellt.

Untersuchung der Bibliothek Nr.6 mittels PFM

Zur Überprüfung der Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen mittels PFM wurden 19 Proben Bibliotheksgeneration III (Bibliothek Nr. 6) ausgewählt. Dabei handelte es sich um folgende 19 Materialien: $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Co}_{5,7}$, $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Mn}_{5,7}$, $\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Mn}_{5,7}$, $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Mo}_{5,7}$, $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Sr}_{5,7}$, $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{La}_{5,7}$, $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Nd}_{5,7}$, $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Bi}_{5,7}$, $\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Ti}_{5,7}$, $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Nd}_{5,7}$, $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Co}_{5,7}$, $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Ni}_{5,7}$, $\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Mg}_{5,7}$, $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Ti}_{5,7}$,

$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Yb}_{5,7}$, $\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Co}_{5,7}$, $\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Sb}_{5,7}$, $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Ca}_{5,7}$, $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Ni}_{5,7}$. Um die Messtechnik zu erlernen, wurde auch das Referenzmaterial PIC151 vermessen. Das Referenzmaterial wurde auch zur Überprüfung der Spitze des Federbalkens benutzt, in dem nach einigen PFM-Messungen an Bibliotheksproben an ihm wieder eine Piezomode-Messung durchgeführt wurde. Die EFM-Federbalken wurden mit Silberleitlack in der Halterung festgeklebt. Um sie auszuwechseln, wurde der Silberleitlack mit Aceton entfernt. Bei dem in Mexiko für die PFM-Messungen verwendeten Kraftmikroskop Dimension 3100 handelt es sich um das Nachfolgemodell des am IZFP verwendeten Dimension 3000, daher war es möglich die Bibliothek Nr.6 mit der am IZFP hergestellten Aluminium-Halterung unter der Sonde des Kraftmikroskops zu positionieren. Sämtliche Messungen wurden bei einer Anregungsspannung von 20 V Spitze-Spitze und einer Anregungsfrequenz von 18 kHz durchgeführt. Dabei wurde vor jeder Messung, wie in Kapitel 3.2.2 ausführlich beschrieben, der Phasenwinkel optimiert.

4. Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das entwickelte halbautomatisierte Hochdurchsatzverfahren als Screening-Methode zur Entdeckung neuer piezoelektrischer Dünnschicht-Materialien geeignet ist. Dazu wurden automatisiert mit Hilfe eines Pipettierroboters Sol-Gel-Dünnschicht-Bibliotheken erzeugt. Als Ausgangspunkt für die Suche nach neuen Piezoelektrika dienten binäre Kombinationen aus einer Gruppe von 22 Materialien. Im ersten Schritt der kombinatorischen Suche wurden bewusst keine Zusammensetzungen ausgewählt, die bereits für ihr piezoelektrisches Verhalten bekannt waren, stattdessen wurden alle mittels der ausgewählten Syntheseroute zugänglichen Elemente miteinander kombiniert, um so eine möglichst große Variationsbreite zu erzielen. Es wurden hochdiverse Mischoxidschichten der Elemente Al, Ba, Bi, Co, Fe, La, Mg, Mn, Nd, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Y, Zn, Yb, V, Mo, W und Ca hergestellt. Diese wurden anschließend mittels Piezomode-Kraftmikroskopie auf ihre piezoelektrischen Eigenschaften getestet. Im zweiten Schritt der kombinatorischen Vorgehensweise wurden, die als piezoaktiv ausfindig gemachten Verbindungen, zunächst in ihrer Elementkonzentration variiert, d.h. es wurden alle binären Elementkombinationen in 10 Mol-%-Schritten synthetisiert und untersucht. Anschließend wurden die hier gefundenen Materialien mit der größten Piezoaktivität dotiert und erneut der Piezomode-Messung unterzogen.

Kraftmikroskopie-Techniken, wie der Ultraschall-Piezomode oder das PFM-Verfahren, sind äußerst wirkungsvolle Werkzeuge zur hochauflösenden Charakterisierung von ferro- und piezoelektrischen Materialien. Sie bieten erstmals die Möglichkeit, ferroelektrische Domänen auf Nanoskala zerstörungsfrei abzubilden. Zur Bewertung der Piezoaktivität der untersuchten Materialien wurde der Kontrast in den Ultraschall-Piezomode-Aufnahmen herangezogen. Durch ein speziell entwickeltes Auswerteverfahren, dem eine Histogramm-Funktion zu Grunde liegt, wurde eine Aktivitätsreihenfolge der Materialien ermittelt. Mit Hilfe dieses Verfah-

rens gelang es zum einen, bereits für ihre Piezoaktivität bekannte Materialien, wie z.B. Bismutvanadate, Bismutzinkoxide und Cobalteisenoxidverbindungen, zu identifizieren, und zum anderen neue piezoaktive Verbindungen, wie beispielsweise $\text{Ba}_{50}\text{Co}_{50}$ und $\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Co}_{5,7}$, aufzuspüren.

Eine Problematik, die bei Rasterkraftmikroskopie-Verfahren, allerdings immer auftritt, und im Hochdurchsatz schwer zu bewältigen ist, war die Rauigkeit der einzelnen Schichten auf der Bibliothek. Da diese Mischoxidfilme im Rahmen der Hochdurchsatzsynthese hergestellt wurden, wurde für alle Verbindungen einer Bibliothek eine identische Syntheseroute benutzt. Es handelt sich also nicht um einzeln optimierte Schichtmaterialien, so dass die Schichtqualität, und das bedeutet in diesem Fall die Rauigkeit mancher Proben, für Kraftmikroskop-Aufnahmen nicht ideal war. Wie ausführlich diskutiert wurde, hat eine hohe Rauigkeit einen Einfluss auf die Ultraschall-Piezomode-Messung und kann Piezoaktivität vortäuschen. Die Rauigkeit sollte daher auch immer betrachtet werden. Ab einer Rauigkeit von > 150 nm können die Messergebnisse nicht mehr bewertet werden. Da Proben mit hoher Rauigkeit somit aus dem Hochdurchsatz-Verfahren ausgeschlossen werden müssen, führt dies einerseits zu einer Limitierung des Hochdurchsatzes und andererseits dazu, dass eventuell tatsächlich piezoelektrische Materialien aufgrund ihrer Rauigkeit nicht weiter untersucht werden.

Die Ultraschall-Piezomode-Messungen der Bibliothek der Generation III wurden zwar durch PFM-Messungen bestätigt, allerdings wurde keine Quantifizierung der piezoelektrischen Eigenschaften, z.B. Bestimmung der piezoelektrischen Konstante d_{33} oder der Dielektrizitätskonstante ϵ , durchgeführt. Diese Charakterisierung könnte beispielsweise mittels PFM oder durch Impedanzmessung erfolgen und so auch die Möglichkeit geben, die Eigenschaften der Materialien mit bekannten Piezoelektrika zu vergleichen. Eine solche Quantifizierung sollte durchgeführt werden, um die in dieser Arbeit verwendeten Kriterien zur Einstufung der Piezoaktivitätsreihenfolge zu überprüfen. Sie könnte nach entsprechender Kalibration des Kraftmikroskops auch mittels Ultraschall-Piezomode erfolgen. Zudem ist auch eine Struktur- und Phasenanalyse der gefundenen Materialien mittels Röntgendiffraktometermessungen unerlässlich, um über die für die Piezoaktivität verantwortlichen Phasen aufzuklären.

Die neu gefundenen piezoelektrischen Materialien sollten auch als Volumenmaterial hergestellt und untersucht werden, um grundlegende Fragen zu klären, z.B. ob die Eigenschaften von dünnen Filmen und Volumenmaterial derselben chemischen Zusammensetzung über-

haupt gleich sind oder wie sie voneinander abhängen.

Die momentan zur Verfügung stehende Ultraschall-Piezomode-Messung läuft nur teilweise automatisiert ab. Als nächstes Ziel ist eine dahingehende Optimierung notwendig, dass diese Messungen vollständig automatisiert durchgeführt werden können. Es wurde eine Routine geschrieben, die es ermöglicht die Proben auf einer Bibliothek automatisch anzusteuern und eine Ultraschall-Piezomode-Messung durchzuführen. Allerdings muss die Kontaktresonanzfrequenz vom Bediener manuell gesucht und eingestellt werden. Alle Schichten wurden somit bei gleicher Kontaktresonanzfrequenz gemessen. Bei den durchgeführten Messungen traten keine Probleme auf, solange es sich um Dotierbibliotheken handelte, bei denen die Schichten aus dem gleichen Matrixmaterial bestanden. Bei den Vorarbeiten zeigte sich, dass bei hochdiversen Materialbibliotheken die Kontaktresonanzfrequenz von Material zu Material erheblich schwankte, so dass diese bei jedem Material zunächst neu bestimmt werden musste. Dieser Schritt, die automatisierte Suche nach der Kontaktresonanzfrequenz, muss zukünftig in die Hochdurchsatztestung aufgenommen werden.

Die Auswertung des Kontrasts in den Ultraschall-Piezomode-Bildern und die dadurch bestimmte Reihenfolge in der Piezoaktivität der Materialien erfolgte bisher durch Einlesen jeder einzelnen ASCII-Datei aus der Kraftmikroskopie-Messung. Diese Vorgehensweise, die sehr zeitaufwendig und daher ein limitierender Faktor für den Hochdurchsatz ist, sollte automatisiert werden. Das bisher geschriebene MATLAB-Programm zur Auswertung der Histogramme der Ultraschall-Piezomode-Bilder muss dahingehend weiterentwickelt werden, dass alle ASCII-Dateien der Messungen gleichzeitig automatisiert eingelesen und verglichen werden können. Danach sollte das Programm die Daten aus den Histogrammen nach Piezoaktivität ordnen und als Tabelle ausgeben.

5. Literaturverzeichnis

1. Kim, H.-H., Park, J.-H., Song, Y.-J., Jang, N.-W., Joo, H.-J., Kang, S.-K., Joo, S.-K., Lee, S.-Y., Kim, K., *Jpn. J. Appl. Phys.* (2004) 43, 2199-2202.
2. Spearing, S. M., *Acta. Mater.* (2000) 48, 179-196.
3. Myers, T. B., Bose, S., Bandyopadhyay, A., Fraser, J. D., *J. Am. Ceram. Soc.* (2003) 82, 30-34.
4. Kusumoto, K., *Jap. J. Appl. Phys.* (2007) 46, 7094-7096.
5. Kakimoto, K.-I., Imura, T., Fukui, Y., Kuno, M., Yamagiwa, K., Mitsuoka, T., Ohbayashi, K., *Jpn. J. Appl. Phys.* (2007) 46, 7089-7093.
6. *Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on electrical waste and electronic equipment (WEEE) in Official Journal, L037, 13/02/2003, S.0024-0039*, (2002).
7. *Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment in Official Journal L037, 13/02/2003, S.0019-0023*, (2002).
8. Mueller, U., *Anorganische Strukturchemie* (1996) Stuttgart: Teubner Studienbücher, 1-336.
9. Setter, N., *ABC of Piezoelectricity and Piezoelectric Materials in Piezoelectric Materials in Devices*. (2002) Lausanne: Setter, N., 1-28.
10. Berlincourt, D., Mattiat, O. E., Kikuchi, Y., Meitzler, A. H., *Ultrasonic Transducer Materials* (1971) New York: Plenum Press, 1-185.
11. Jaffe, B., Cook, W. R., Jaffe, H., *Piezoelectric Ceramics* (1971) London and New York: Academic Press, 1-315.
12. Williams, R. B., Grimsley, B. W., Inman, D. J., Wilkie, W. K., *J. Reinforced Plast. Comp.* (2004) 23, 1741-1754.
13. Park, J.-S., Kim, J.-H., *Smart Mat. Struc.* (2005) 14, 745-753.
14. Scott, J. F., *Ferroelectrics* (2000) 236, 247-258.

15. Waser, R., Aono, M., *Nature Materials* (2007) 6, 833-840.
16. Borman, S., *Chem. Eng. News* (1999) 77, 33-48.
17. Gordon, E. M., Barrett, R. W., Dower, W. J., Fodor, S. P. A., Gallop, M. A., *J. Med. Chem.* (1994) 37, 1385-1401.
18. Hanak, J. J., *J. Mater. Sci.* (1970) 5, 964-971.
19. Hanak, J. J., *Appl. Surf. Sci.* (2003) 223, 1-8.
20. Schlögl, R., *Chemie Heute* (1999/2000), 26-28.
21. Maier, W. F., *Chemie Heute* (2000/2001), 114-117.
22. Maier, W. F., *Angew. Chem.* (1999) 111, 1294-1296.
23. Newsam, J. M., *Design of Catalysts and Catalyst Libraries. Computational Techniques in High-Throughput Experimentation for Catalysis in Combinatorial Catalysis and High-Throughput Catalyst Design Testing.* (1999) Dordrecht: Kluwer Academics, 331-336.
24. Orschel, M., Klein, J., Schmidt, H.-W., Maier, W. F., *Angew. Chem.* (1999) 111, 2961-2965.
25. Acevedo, D. F., Miras, M. C., Barbero, C. A., *J. Comb. Chem.* (2005) 7, 513-516.
26. Schiedel, M.-S., Briehn, C. A., Bäuerle, P., *Angew. Chem.* (2001) 113, 4813-4816.
27. Deeg, O., Kirsch, P., Pauluth, D., Bäuerle, P., *Chem. Commun.* (2002), 2745-2917.
28. Jimenez, M., Duquesne, S., Bourbigot, S., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006) 45, 7475-7481.
29. Persidis, A., *Economics of Combinatorial Chemistry and Combinatorial Technologies in Combinatorial Chemistry and Technologies* (1999) New York: Marcel Dekker Verlag, 405-422.
30. Scheidtmann, J., Weiß, P. A., Maier, W. F., *Appl. Catal. A* (2001) 222, 79-89.
31. Maier, W. F., Saalfrank, J. W., *Chem. Eng. Sci.* (2004) 59, 4673-4678.
32. Saalfrank, J. W., Maier, W. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004) 43, 2028-2031.
33. Serra, J. M., Corma, A., Farrusseng, D., Baumes, L., Mirodates, C., Flego, C., Perego, C., *Catal. Today* (2003) 81, 425-436.
34. Wolf, D., Buyevskaya, O. V., Baerns, M., *Appl. Catal. A* (2000) 2000, 63-77.
35. Wolf, D., Baerns, M., in *Experimental Design for Combinatorial and High-Throughput Materials Development.* (2003) Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 147-161.
36. Ramos, R., Menendez, M., Santamaria, J., *Catal. Today* (2000) 56, 239-245.
37. Corma, A., Diaz-Cabanas, M. J., Moliner, M., Martinez, C., *J. Catal.* (2006) 241, 312-318.
38. Kirsten, G., Maier, W. F., *Appl. Surf. Sci.* (2004) 223, 87-101.

39. Corma, A., Serra, J. M., Chica, A., *Catal. Today* (2003) 81, 495-506.
40. Schrof, W., Lehmann, S., Hadeler, J., Oetter, G., Dralle-Voss, G., Beck, E., Paulus, W., Bentz, S., "Combinatorial Materials Research to Speed up the Development of Coatings" in 27th Athen's Conf. Coat.: Sci. Technol. (2001) Athen.
41. Iden, R., Schrof, W., Hadeler, J., Lehmann, S., *Macromol. Rapid Commun.* (2003) 24, 63-72.
42. Jaramillo, T. F., Baeck, S.-H., Kleiman-Shwarsstein, A. K., Choi, K.-S., Stucky, G. D., McFarland, E. W., *J. Comb. Chem.* (2005) 7, 264-271.
43. Chisholm, B. J., Portyrailo, R. A., Cawse, J. N., Shaffer, R. E., Brennan, M., Molaison, C., Whisenhunt, D., Flanagan, B., Olson, D., Akhave, J., Saunders, D., Mehrabi, A., Licon, M., *Prog. Org. Coat.* (2002) 45, 313-321.
44. Chisholm, B. J., Potyrailo, R. A., Cawse, J. N., Brennan, M., Molaison, C., Shaffer, R. E., Whisenhunt, D., Olson, D., "Combinatorial Chemistry Methods for Coating Development III. An Illustration of an Experiment Conducted with the Combinatorial Factory" in 29th Int. Water-Borne & Higher Solids, Powder Coat. Symp. (2002) New Orleans, LA, USA.
45. Cawse, J. N., Olson, D., Chisholm, B. J., Brennan, M., Sun, T., Flanagan, B., Akhave, J., Mehrabi, A., Saunders, D., *Prog. Org. Coat.* (2003) 47, 128-135.
46. Bach, H., Gambino, C. A., Gindin, L. K., Konitnsey, R. M., Lunney, P. D., Spittler, K. G., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* (2003) 44, 70-71.
47. Bach, H., Gürtler, C., Nowak, S., *Eur. Coat. J.* (2004) 3, 22-27.
48. Wicks, D. A., Bach, H., "The Coming Revolution for Coatings Science: High-Throughput Screening for Formulations" in 29th Water-Borne & Higher-Solids, and Powder Coatings Symposium (2002) New Orleans, LA, USA.
49. Itaka, K., Yamashiro, M., Yamaguchi, J., Yaginuma, S., Haemori, M., Koinuma, H., *Appl. Surf. Sci.* (2006) 252, 2562-2567.
50. Van Dover, R. B., Schneemeyer, L. F., Fleming, R. M., *Nature* (1998) 392, 162-164.
51. Matsumoto, Y., Murakami, M., Shono, T., Hasegawa, T., Fukumura, T., Kawasaki, M., Ahmet, P., Chikyow, T., Koshihara, S.-Y., Koinuma, H., *Science* (2001) 291, 854-856.
52. Bendersky, L. A., Takeuchi, I., *Macromol. Rapid Commun.* (2004) 25, 695-703.
53. Ludwig, A., *Appl. Surf. Sci.* (2004) 223, 78-83.
54. Wessler, B., Jéhanno, V., Rossner, W., Maier, W. F., *Appl. Surf. Sci.* (2004) 223, 30-34.

55. Cremer, R., Neuschütz, D., *Surf. Coat. Technol.* (2001) 146-147, 229-236.
56. Rabe, U., Kopycinska, M., Hirsekorn, S., Arnold, W., *Ultrasonics* (2002) 40, 49-54.
57. Kim, J. H., Choi, G. J., Lee, J. K., Sim, S. J., Cho, Y. S., *J. Mater. Sci.* (1998) 33, 1253-1262.
58. De Keijser, M., Dormans, G. J. M., *Mater. Res. Bull.* (1996) 21, 37-43.
59. Gavalas, G., Megiris, C. E., Nam, S. W., *Chem. Eng. Sci.* (1989) 44, 1829-1835.
60. Aratani, M., Nagashima, K., Funakubo, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* (2001) 40, 4126-4130.
61. Okada, M., Takai, S., Ameniya, M., Tominaga, K., *Jpn. J. Appl. Phys.* (1989) 28, 1030-1034.
62. Kojima, M., Okuyama, M., Nakagawa, T., Hamakawa, Y., 22 (suppl. 22-2) (1983), 14-17.
63. Feuersanger, A. E., Hagenlocher, A. K., Solomon, A. L., *J. Electrochem. Soc.* (1964) 111, 1387-1391.
64. Ziehfrend, A., Maier, W. F., *Chem. Mater.* (1996) 8, 2721-2729.
65. Maier, W. F., Wiedorn, M., Schramm, O. H., *Angew. Chem.* (1991) 103, 1523-1525.
66. Iijima, K., Ueda, I., Kugimiya, K., *Lead Zirconate-Titanate Thin Films: Preparation and Crystallographic and Ferroelectric Properties* (1992) Westerville, Ohio: Am. Ceram. Soc., 19-32.
67. Cheng, H.-F., Ling, Y.-C., Lin, I.-N., *Jpn. J. Appl. Phys.* (2001) 40, 234-238.
68. Ichiki, M., Ricinski, D., Wang, Z., Morikawa, Y., Tanaka, M., Maeda, R., Okuyama, M., *Europ. Ceram. Soc.* (2001) 21, 1557-1560.
69. Lappalainen, J., Lantto, V., Frantti, J., Ivanov, S. A., *Europ. Ceram. Soc.* (2001) 21, 1585-1588.
70. Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-Gel-Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) San Diego: Academic Press.
71. Corriu, R. J. P., Leclercq, D., *Angew. Chem.* (1996) 108, 1524-1540.
72. Hench, L. L., West, J. K., *Chem. Rev.* (1990) 90, 33-72.
73. Tilgner, I. C., Fischer, P., Bohnen, F. M., Rehage, H., Maier, W. F., *Microporous Mater.* (1995) 5, 77-90.
74. Frenzer, G., Maier, W. F., *Annu. Rev. Mater. Sci.* (2006) 36, 281-331.
75. Merz, W. J., *Phys. Rev.* (1949) 76, 1221-1225.
76. Cook, W. R., *J. Am. Ceram. Soc.* (1956) 39, 17-19.
77. Hooton, J. A., Merz, W. J., *Phys. Rev.* (1955) 98, 409-413.
78. Arlt, G., Sasko, P., *J. Appl. Phys.* (1981) 51, 4959-4960.

79. Hu, Y. H., Chan, H. M., Wen, Z. X., Harmer, M. P., *J. Am. Ceram. Soc.* (1986) 69, 594.
80. Cao, W. W., Zhu, S. N., *Ferroelectrics* (1999) 226, 27-35.
81. Gruverman, A. L., Hatano, J., Tokumoto, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* (1997) 36, 2207-2211.
82. Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C., *Phys. Rev. Lett.* (1986) 56, 930-935.
83. Güthner, P., Dransfeld, K., *Appl. Phys. Lett.* (1992) 61, 1137-1139.
84. Muñoz-Saldaña, J., Dissertation, TU Hamburg-Harburg (2002).
85. Franke, K., Besold, J., Haessler, W., Seegebarth, C., *Surf. Sci. Lett.* (1994) 302, L283-288.
86. Gruverman, A., Auciello, O., Tokumoto, H., *Appl. Phys. Lett.* (1996) 69, 3191-3193.
87. Christman, J. A., Woolcott, R. R., Kingon, A. I., Nemanich, R. J., *Appl. Phys. Lett.* (1998) 73, 3851-3853.
88. Guo, H. Y., Xu, J. B., Wilson, I. H., Xie, Z., Luo, E. Z., Hong, S., Yan, H., *Appl. Phys. Lett.* 81, 715-717.
89. Felten, F., Schneider, G. A., Muñoz-Saldaña, J., Kalinin, S. V., *J. Appl. Phys.* (2004) 96, 563-567.
90. Rabe, U., Kopycinska, M., Hirsekorn, S., Muñoz-Saldaña, J., Schneider, G., Arnold, W., *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2002) 35, 2621-2635.
91. Kopycinska, M., Ziebert, C., Schmitt, H., Rabe, U., Hirsekorn, S., Arnold, W., *Surf. Sci.* (2003) 532-535, 450-455.
92. Smith, A. P., Douglas, J. F., Meredith, J. C., Amis, E. J., Karim, A., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* (2001) 39, 2141-2158.
93. Green, J.-B. D., *Langmuir* (2000) 16, 4009-4015.
94. Du, B., Zhang, J., Zhang, Q., Yang, D., He, T., Tsui, O. K. C., *Macromol.* (2000) 33, 7521-7528.
95. Neffati, R., Alexeev, A., Saunin, S., Brokken-Zijp, J. C. M., Wouters, D., Schmatloch, S., Schubert, U. S., Loos, J., *Macromol. Rapid Commun.* (2003) 24, 113-117.
96. Adams, N., De Gans, B.-J., Kozodaev, D., Sánchez, C., Bastiaansen, C. W. M., Broer, D. J., Schubert, U. S., *J. Comb. Chem.* (2006) 8, 184-191.
97. Sormana, J.-L., Meredith, J. C., *Macromol. Rapid Commun.* (2003) 24, 118-122.
98. Herber, R.-P., Schroeter, C., Wessler, B., Schneider, G. A., *Posterpräsentation: High Throughput Screening of Ferroelectric Thin Films with Automated Atomic Force Microscopy*, in *EuroCombiCat*. 2007: Bari (Italien).

99. Chisholm, B. J., Potyrailo, R. A., Cawse, J. N., Shaffer, R. E., Brennan, M., Molaison, C., Whisenhunt, D., Olson, D., in *High Solids, Powder Coat. Symp.* (2002) Waterborne.
100. Schüth, F., Hoffmann, C., Wolf, A., Schunk, S., Stichert, W., Brenner, A., *Combinatorial Chemistry* (1999) Weinheim: Wiley-VCH, 463-477.
101. Scheidtmann, J., Saalfrank, J. W., Maier, W. F., *Stud. Surf. Sci. Cat.* (2003) 145, 13-21.
102. Schwarz, K., Dissertation, Universität des Saarlandes (2008).
103. Rende, D., Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2004).
104. Junquera, J., Ghosez, P., *Nature* (2003) 422, 506-509.
105. Schroeter, C., Wessler, B., Schoenecker, A., Keitel, U., Eng, L. M., *J. Appl. Phys.* (2006) 100, 114114-1-114114-6.
106. Bolten, D., Böttger, U., Schneller, T., Grossmann, M., Lohse, O., Waser, R., *Appl. Phys. Lett.* (2000) 77, 3830-3832.
107. Jéhanno, V., Wessler, B., Rossner, W., Frenzer, G., Maier, W. F., *Preparation of Dielectric Thin-Film libraries by Sol-Gel Techniques in Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials.* (2007) CRC Taylor & Francis Group, 361-375.
108. Arshak, K., Perrem, R., *Sensors and Actuators A* (1993) 36, 73-76.
109. Nan, C.-W., *Phys. Rev. B* (1994) 50, 6082-6088.
110. Dopierla, D., Ziaja, J., *J. Adv. Ox. Techn.* (2006) 9, 224-227.
111. Eng, L. M., Güntherodt, H.-J., Schneider, G. A., Köpke, U., Muñoz-Saldaña, J., *Appl. Phys. Lett.* (1999) 74, 233-235.
112. Alexe, A., Gruverman, A., *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials: Scanning Probe Microscopy Approach* (2004) Berlin Heidelberg, New York: Springer Verlag.
113. Fujisawa, H., Yagi, T., Shimizu, M., Niu, H., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2003) 748, U5.2.1-U5.2.6.
114. Gruvermann, A., Kholkin, A., *Rep. Prog. Phys.* (2006) 69, 2443-2474.
115. Groppi, G., Assandri, F., Bellotto, M., Criastiani, C., Forzatti, P., *J. Solid State Chem.* (1995) 114, 326-329.
116. Huang, S.-Y., von der Mühl, R., Ravez, J., *Ferroelectrics* (1994) 159, 127-132.
117. Walz, L., Heinau, M., Nick, B., Curda, J., *J. Alloys Comp.* (1994) 216, 105-112.
118. Kahlenberg, V., *Mineral. Mag.* (2001) 65, 533-541.
119. Perier-Camby, L., Thomas, G., *Solid States Ionics* (1997) 93, 315-320.

-
120. Kovba, L. M., Lykova, L. N., Antipov, E. V., Paromova, M. V., Rozanova, O. N., *J. Inorg. Chem.* (1987) 32, 301-302.
 121. Cherepanov, V. A., Gavrilova, L. Y., Barkhatova, L. Y., Voronin, V. I., Trifonova, M. V., Bukhner, O. A., *Ionics* (1998) 4, 309-315.
 122. Strauss, S. W., Fankuchen, I., Ward, R., *J. Amer. Chem. Soc.* (1951) 73, 5084-5086.
 123. Felser, C., Yamaura, K., Cava, R. J., *J. solid state Chem.* (1999) 146, 411-417.
 124. Sun, J., Yang, M., Li, G., Yang, T., Liao, F., Wang, Y., Xiong, M., Lin, J., *Inorg. Chem.* (2006) 45, 9151-9158.
 125. Scheidtmann, J., Dissertation, Universität des Saarlandes (2003).
 126. Cronin, J. P., Cronin, J. P., Agrawal, A., Zhang, R. L., *United States: 5.277.96* (1994)

6. Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

A	Amplitude
a.u.	Willkürliche Einheit (engl. arbitrary unit)
b	Dicke des Federbalkens
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
D_i	Dielektrische Verschiebung (Polarisation)
d_{ij} bzw. d_{33}	Piezoelektrische Konstante
d.h.	das heißt
E_i	Dehnung
ε	Dielektrische Konstante
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsmassenprozent
h	Stunde
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
L	Länge des Federbalkens
mL	Milliliter
Mol-%	Molmassenprozent
μL	Mikroliter
PR	Piezoresponse-Amplitude
φ	Phasenverschiebung
S_j	Elektrisches Feld

sog.	so genannte
T	Temperatur
T _c	CURIE-TEMPERATUR
T _j	Mechanische Druck- oder Zugbelastung
V	Volt
w	Breite des Federbalkens
ZChL	Zentrales Chemikalienlager der Universität des Saarlandes

6.2 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Die zur Herstellung der Mischoxidschichten verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 6-1 aufgeführt.

Tabelle 6-1: Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Name	Summenformel	Hersteller
Aluminiumacetylacetonat	$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	Sigma-Aldrich
Bariumacetat	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Merck
Bismutacetat	$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	Fluka
Cobaltacetat	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Eisenacetylacetonat	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	Lancaster
Lanthanacetylacetonat	$\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Acros
Lanthannitrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Magnesiumacetat	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck
Manganacetat	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Neodymacetat	$\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Merck
Nickelacetat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Bleiacetat basisch	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$	Sigma-Aldrich
Antimonacetat	$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	ABCR
Antimonisopropoxid	$\text{Sb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	unbekannt
Zinnisopropoxid	$\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Sigma-Aldrich
Strontiumisopropoxid	$\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	Alfa-Aesar
Strontiumacetat	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Alfa-Aesar
Titantertbutoxid	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	ABCR
Yttriumnitrat	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Yttriumisopropoxid	$\text{Y}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	Sigma-Aldrich
Zinknitrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Ytterbiumnitrat	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Alfa-Aesar
Vanadiumtriisopropoxid	$\text{V}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	ABCR
Vanadylacetylacetonat	$\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	ABCR
Molybdänisopropoxid	$\text{Mo}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$	Sigma-Aldrich
Molybdänacetylacetonat	$\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_5$	Merck

Tabelle wird auf der nächsten Seite weitergeführt

Tabelle 6-1: Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Name	Summenformel	Hersteller
Wolframperoxyester-Produkt	-	Eigene Herstellung
Wolframisopropoxid	$W(OC_3H_7)_6$	Alfa-Aesar
Calciumacetat	$Ca(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	Sigma-Aldrich
Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck
Isopropanol	C_3H_7OH	ZChL
Propionsäure	C_2H_5COOH	ACROS
Wolfram	W	Schuchard
Eisessig	CH_3COOH	ZChL
Ethanol	C_2H_5OH	ZChL
Wasserstoffperoxid	H_2O_2 (35 Gew.-% in Wasser)	ACROS

6.3 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software

Die zur Durchführung der Synthese und den AFM-Messungen verwendeten Geräte sind in Tabelle 6-2 aufgeführt.

Tabelle 6-2: Übersicht über die verwendeten Geräte und Steuerprogramme

Gerät	Hersteller	Typbezeichnung	Software
Feinwaage	Sartorius	AC210S	
Feinwaage	Bosch Wägesysteme	GR-200	
Syntheseroboter	Packard	Multiprobe II ex	Multiprobe II Version 1.08.0154
Orbitalschüttler	Heidolph Instruments	Titramax 100	
Heizplatte	Eigenbau		
Temperaturregler	Jumo	dTRON 04	
Laborofen	Carbolite	CWF 1100	
Laborofen	Ströhlein Instruments	CSF 1100	
Laborofen	Nabertherm	S27	Ofenüberwachungs- software MV x.1
Rasterkraftmikroskop	Digital Instruments	Dimension 3000	Nanoscope III 5.12r3
Heterodyn- Vorschaltkonverter	HMS	Modell 5311	
Lock-In-Verstärker	Scientific Instruments	SR-830 DSP	
Digital-Oszilloskop	LeCroy	9350	
Rasterkraftmikroskop	Digital Instruments	Dimension 3100	Nanoscope III 5.12r4
Lock-In-Verstärker	EG & G Instruments	7260 DSP	
Funktionsgenerator	Hewlett Packard	33120 A	

6.4 Belegungspläne der Schichtbibliotheken

Alle Belegungspläne sind so zu lesen, dass die Bibliothek wie in Abbildung 6-1 mit der abgeflachten Seite nach oben zeigt.

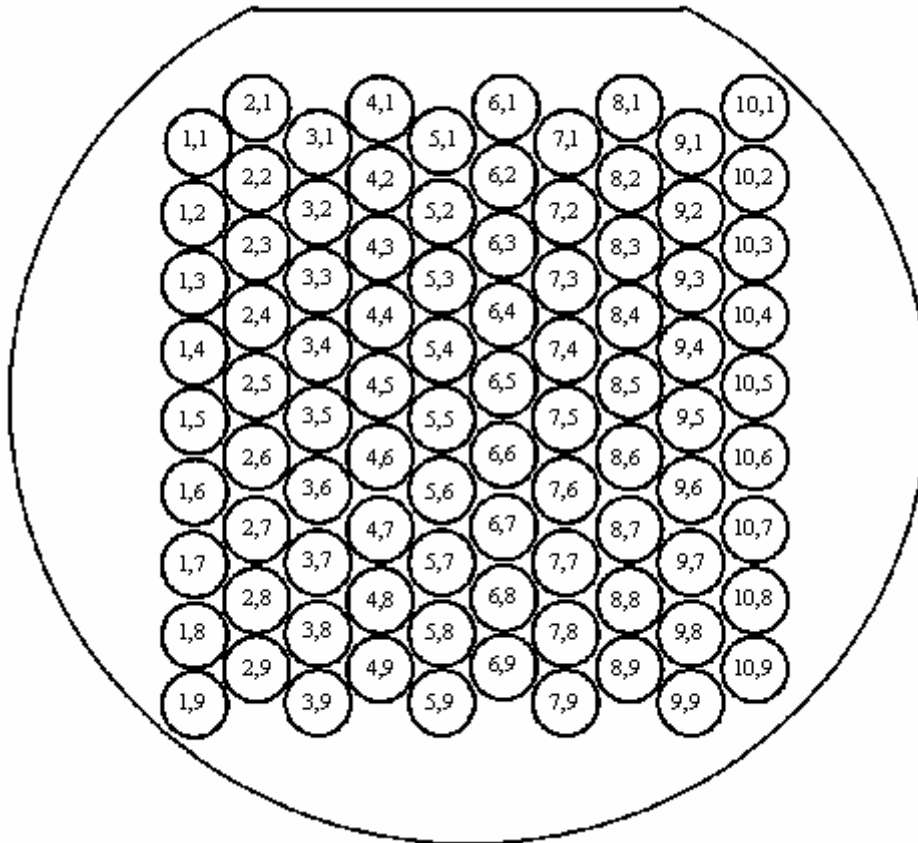


Abbildung 6-1: Benennung der Probenpositionen auf dem Bibliothekswafer

Tabelle 6-3: Belegungsplan der Bibliothek Nr.1

x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung
1	1	Al ₅₀ Ba ₅₀	4	4	Ba ₅₀ Pb ₅₀	7	7	Bi ₅₀ W ² ₅₀
1	2	Al ₅₀ Bi ₅₀	4	5	Ba ₅₀ Sb ² ₅₀	7	8	Bi ₅₀ Ca ¹ ₅₀
1	3	Al ₅₀ Co ₅₀	4	6	Ba ₅₀ Sn ₅₀	7	9	Bi ₅₀ Ca ² ₅₀
1	4	Al ₅₀ Fe ₅₀	4	7	Ba ₅₀ Sr ₅₀	8	1	Co ₅₀ Fe ₅₀
1	5	Al ₅₀ La ₅₀	4	8	Ba ₅₀ Ti ₅₀	8	2	Co ₅₀ La ₅₀
1	6	Al ₅₀ Mg ₅₀	4	9	Ba ₅₀ Y ² ₅₀	8	3	Co ₅₀ Mg ₅₀
1	7	Al ₅₀ Mn ₅₀	5	1	Ba ₅₀ V ² ₅₀	8	4	Co ₅₀ Mn ₅₀
1	8	Al ₅₀ Nd ₅₀	5	2	Ba ₅₀ Mo ¹ ₅₀	8	5	Co ₅₀ Nd ₅₀
1	9	Al ₅₀ Ni ₅₀	5	3	Ba ₅₀ Mo ² ₅₀	8	6	Co ₅₀ Ni ₅₀
2	1	Al ₅₀ Pb ₅₀	5	4	Ba ₅₀ W ¹ ₅₀	8	7	Co ₅₀ Pb ₅₀
2	2	Al ₅₀ Sn ₅₀	5	5	Ba ₅₀ W ² ₅₀	8	8	Co ₅₀ Sb ² ₅₀
2	3	Al ₅₀ Sr ₅₀	5	6	Ba ₅₀ Ca ¹ ₅₀	8	9	Co ₅₀ Sn ₅₀
2	4	Al ₅₀ Ti ₅₀	5	7	Ba ₅₀ Ca ² ₅₀	9	1	Co ₃₃ Sr ² ₃₃ Bi ₃₃ V ² ₃₃
2	5	Al ₅₀ Y ² ₅₀	5	8	Bi ₅₀ Co ₅₀	9	2	Co ₃₃ Ti ₃₃ Bi ₃₃ Mo ¹ ₃₃
2	6	Al ₅₀ Zn ₅₀	5	9	Bi ₅₀ Fe ₂₅ Nd ₂₅	9	3	Co ₃₃ Y ¹ ₃₃ Bi ₃₃ Mo ² ₃₃
2	7	Al ₅₀ Yb ₅₀	6	1	Bi ₅₀ La ₂₅ Ni ₂₅	9	4	Co ₃₃ Zn ₃₃ Bi ₃₃ W ¹ ₃₃
2	8	Al ₅₀ Mo ¹ ₅₀	6	2	Bi ₅₀ Mg ₂₅ Pb ₂₅	9	5	Co ₅₀ Yb ₅₀
2	9	Al ₅₀ V ² ₅₀	6	3	Bi ₅₀ Mn ₂₅ Sn ₂₅	9	6	Co ₅₀ V ² ₅₀
3	1	Al ₅₀ Mo ² ₅₀	6	4	Bi ₅₀ Nd ₅₀	9	7	Co ₅₀ Mo ¹ ₅₀
3	2	Al ₅₀ W ¹ ₅₀	6	5	Bi ₅₀ Ni ₅₀	9	8	Co ₅₀ Mo ² ₅₀
3	3	Al ₅₀ W ² ₅₀	6	6	Bi ₅₀ Pb ₅₀	9	9	Co ₅₀ W ¹ ₅₀
3	4	Al ₅₀ Ca ¹ ₅₀	6	7	Bi ₅₀ Sn ₅₀	10	1	Co ₅₀ W ² ₅₀
3	5	Al ₅₀ Ca ² ₅₀	6	8	Bi ₅₀ Ti ₅₀	10	2	Co ₅₀ Ca ¹ ₅₀
3	6	Ba ₅₀ Co ₅₀	6	9	Bi ₅₀ Y ² ₅₀	10	3	Co ₅₀ Ca ² ₅₀
3	7	Ba ₅₀ Fe ₅₀	7	1	Bi ₅₀ Zn ₅₀	10	4	Fe ₅₀ La ₅₀
3	8	Ba ₅₀ La ₅₀	7	2	Bi ₅₀ Yb ₅₀	10	5	Fe ₅₀ Mg ₅₀
3	9	Ba ₅₀ Mg ₅₀	7	3	Bi ₅₀ V ² ₅₀	10	6	Fe ₅₀ Mn ₅₀
4	1	Ba ₅₀ Mn ₅₀	7	4	Bi ₅₀ Mo ¹ ₅₀	10	7	Fe ₅₀ Nd ₅₀
4	2	Ba ₅₀ Nd ₅₀	7	5	Bi ₅₀ Mo ² ₅₀	10	8	Fe ₅₀ Ni ₅₀
4	3	Ba ₅₀ Ni ₅₀	7	6	Bi ₅₀ W ¹ ₅₀	10	9	Fe ₅₀ Pb ₅₀

Tabelle 6-4: Belegungsplan der Bibliothek Nr.2

x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung
1	1	Fe ₅₀ Sb ₂ ⁵⁰	4	4	La ₅₀ Ca ₁ ⁵⁰	7	7	Mn ₅₀ Mo ₁ ⁵⁰
1	2	Fe ₅₀ Sn ₅₀	4	5	La ₅₀ Ca ₂ ⁵⁰	7	8	Mn ₅₀ Mo ₂ ⁵⁰
1	3	Fe ₅₀ Sr ₅₀	4	6	Mg ₅₀ Mn ₅₀	7	9	Mn ₅₀ W ₁ ⁵⁰
1	4	Fe ₅₀ Ti ₅₀	4	7	Mg ₅₀ Nd ₅₀	8	1	Mn ₅₀ W ₂ ⁵⁰
1	5	Fe ₅₀ Y ₂ ⁵⁰	4	8	Mg ₅₀ Ni ₅₀	8	2	Mn ₅₀ Ca ₁ ⁵⁰
1	6	Fe ₅₀ Zn ₅₀	4	9	Mg ₅₀ Pb ₅₀	8	3	Mn ₅₀ Ca ₂ ⁵⁰
1	7	Fe ₅₀ Yb ₅₀	5	1	Mg ₅₀ Sb ₅₀	8	4	Nd ₅₀ Ni ₅₀
1	8	Fe ₅₀ V ₂ ⁵⁰	5	2	Mg ₅₀ Sn ₅₀	8	5	Nd ₅₀ Pb ₅₀
1	9	Fe ₅₀ Mo ₁ ⁵⁰	5	3	Mg ₅₀ Sr ₅₀	8	6	Nd ₅₀ Sb ₂ ⁵⁰
2	1	Fe ₅₀ Mo ₂ ⁵⁰	5	4	Mg ₅₀ Ti ₅₀	8	7	Nd ₅₀ Sn ₅₀
2	2	Fe ₅₀ W ₁ ⁵⁰	5	5	Mg ₅₀ Y ₂ ⁵⁰	8	8	Nd ₅₀ Sr ₅₀
2	3	Fe ₅₀ W ₂ ⁵⁰	5	6	Mg ₅₀ Zn ₅₀	8	9	Nd ₅₀ Ti ₅₀
2	4	Fe ₅₀ Ca ₁ ⁵⁰	5	7	Mg ₅₀ Yb ₅₀	9	1	Nd ₂₅ Y ₁ ²⁵ Mn ₂₅ Ti ₂₅
2	5	Fe ₅₀ Ca ₂ ⁵⁰	5	8	Mg ₅₀ V ₂ ⁵⁰	9	2	Nd ₂₅ Mn ₂₅ Zn ₅₀
2	6	La ₅₀ Mg ₅₀	5	9	Mg ₅₀ Mo ₁ ²⁵ Ca ₁ ²⁵	9	3	Nd ₂₅ Yb ₂₅ Mn ₂₅ Y ₁ ²⁵
2	7	La ₅₀ Mn ₅₀	6	1	Mg ₅₀ Mo ₂ ²⁵ Ca ₂ ²⁵	9	4	Nd ₂₅ Mo ₁ ²⁵ Mn ₂₅ V ₂ ²⁵
2	8	La ₅₀ Nd ₅₀	6	2	Mg ₂₅ W ₁ ²⁵ Mn ₂₅ Nd ₂₅	9	5	Nd ₅₀ Mo ₂ ⁵⁰
2	9	La ₅₀ Ni ₅₀	6	3	Mg ₂₅ W ₂ ²⁵ Mn ₂₅ Ni ₂₅	9	6	Nd ₅₀ W ₁ ⁵⁰
3	1	La ₅₀ Pb ₅₀	6	4	Mg ₅₀ Ca ₁ ⁵⁰	9	7	Nd ₅₀ W ₂ ⁵⁰
3	2	La ₅₀ Sn ₅₀	6	5	Mg ₅₀ Ca ₂ ⁵⁰	9	8	Nd ₅₀ Ca ₁ ⁵⁰
3	3	La ₅₀ Sr ₅₀	6	6	Mn ₅₀ Nd ₅₀	9	9	Nd ₅₀ Ca ₂ ⁵⁰
3	4	La ₅₀ Ti ₅₀	6	7	Mn ₅₀ Ni ₅₀	10	1	Ni ₅₀ Pb ₅₀
3	5	La ₅₀ Y ₂ ⁵⁰	6	8	Mn ₅₀ Pb ₅₀	10	2	Ni ₅₀ Sb ₁ ⁵⁰
3	6	La ₅₀ Zn ₅₀	6	9	Mn ₅₀ Sb ₂ ⁵⁰	10	3	Ni ₅₀ Sn ₅₀
3	7	La ₅₀ Yb ₅₀	7	1	Mn ₅₀ Sn ₅₀	10	4	Ni ₅₀ Sr ₅₀
3	8	La ₅₀ V ₂ ⁵⁰	7	2	Mn ₅₀ Sr ₅₀	10	5	Ni ₅₀ Ti ₅₀
3	9	La ₅₀ Mo ₁ ⁵⁰	7	3	Mn ₅₀ Ti ₅₀	10	6	Ni ₅₀ Y ₁ ⁵⁰
4	1	La ₅₀ Mo ₂ ⁵⁰	7	4	Mn ₅₀ Zn ₅₀	10	7	Ni ₅₀ Yb ₅₀
4	2	La ₅₀ W ₁ ⁵⁰	7	5	Mn ₅₀ Y ₁ ²⁵	10	8	Ni ₅₀ V ₂ ⁵⁰
4	3	La ₅₀ W ₂ ⁵⁰	7	6	Mn ₅₀ V ₂ ⁵⁰	10	9	Ni ₅₀ Mo ₁ ⁵⁰

Tabelle 6-5: Belegungsplan der Bibliothek Nr.3

x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung
1	1	Ni ₅₀ Mo ² ₅₀	4	4	Sn ₅₀ Zn ₅₀	7	7	Ti ₅₀ W ¹ ₅₀
1	2	Ni ₅₀ W ₁₅₀	4	5	Sn ₅₀ Yb ₅₀	7	8	Ti ₅₀ W ² ₅₀
1	3	Ni ₅₀ W ² ₅₀	4	6	Sn ₅₀ V ² ₅₀	7	9	Ti ₅₀ Ca ¹ ₅₀
1	4	Ni ₅₀ Ca ¹ ₅₀	4	7	Sn ₅₀ Mo ¹ ₅₀	8	1	Ti ₅₀ Ca ² ₅₀
1	5	Ni ₅₀ Ca ² ₅₀	4	8	Sn ₅₀ Mo ² ₅₀	8	2	Ti ₅₀ Ca ³ ₅₀
1	6	Pb ₅₀ Sb ¹ ₅₀	4	9	Sn ₅₀ W ¹ ₅₀	8	3	Y ¹ ₅₀ Zn ₅₀
1	7	Pb ₅₀ Sn ₅₀	5	1	Sn ₅₀ W ² ₅₀	8	4	Y ¹ ₅₀ Yb ₅₀
1	8	Pb ₅₀ Sr ₅₀	5	2	Sn ₅₀ Ca ¹ ₅₀	8	5	Y ¹ ₅₀ V ¹ ₅₀
1	9	Pb ₅₀ Ti ₅₀	5	3	Sn ₅₀ Ca ² ₅₀	8	6	Y ¹ ₅₀ V ² ₅₀
2	1	Pb ₅₀ Y ² ₅₀	5	4	Mg ₅₀ Ti ₅₀	8	7	Y ¹ ₅₀ Mo ¹ ₅₀
2	2	Pb ₅₀ Zn ₅₀	5	5	Mg ₅₀ Y ² ₅₀	8	8	Y ¹ ₅₀ Mo ² ₅₀
2	3	Pb ₅₀ V ¹ ₅₀	5	6	Mg ₅₀ V ² ₅₀	8	9	Y ¹ ₅₀ W ¹ ₅₀
2	4	Pb ₅₀ Mo ¹ ₅₀	5	7	Mg ₅₀ Mo ¹ ₅₀	9	1	Y ¹ ₅₀ W ² ₅₀
2	5	Pb ₅₀ Mo ² ₅₀	5	8	Mg ₅₀ Mo ² ₅₀	9	2	Y ¹ ₅₀ Ca ¹ ₅₀
2	6	Pb ₅₀ W ¹ ₅₀	5	9	Mg ₅₀ W ¹ ₅₀	9	3	Y ¹ ₅₀ Ca ² ₅₀
2	7	Pb ₅₀ W ² ₅₀	6	1	Mg ₅₀ W ² ₅₀	9	4	Y ² ₅₀ Mo ¹ ₅₀
2	8	Pb ₅₀ Ca ¹ ₅₀	6	2	Mg ₅₀ Ca ¹ ₅₀	9	5	Y ² ₅₀ Mo ² ₅₀
2	9	Pb ₅₀ Ca ² ₅₀	6	3	Mg ₅₀ Ca ² ₅₀	9	6	Y ² ₅₀ W ¹ ₅₀
3	1	Sb ² ₅₀ Sr ₅₀	6	4	Sr ² ₅₀ Mo ¹ ₅₀	9	7	Y ² ₅₀ W ² ₅₀
3	2	Sb ² ₅₀ Y ¹ ₅₀	6	5	Sr ² ₅₀ Mo ² ₅₀	9	8	Y ² ₅₀ Ca ¹ ₅₀
3	3	Sb ² ₅₀ V ² ₅₀	6	6	Sr ² ₅₀ W ¹ ₅₀	9	9	Y ² ₅₀ Ca ² ₅₀
3	4	Sb ² ₅₀ Mo ¹ ₅₀	6	7	Sr ² ₅₀ W ² ₅₀	10	1	Zn ₅₀ Yb ₅₀
3	5	Sb ² ₅₀ Mo ² ₅₀	6	8	Sr ² ₅₀ Ca ¹ ₅₀	10	2	Zn ₅₀ V ² ₅₀
3	6	Sb ² ₅₀ W ¹ ₅₀	6	9	Sr ² ₅₀ Ca ² ₅₀	10	3	Zn ₅₀ Mo ¹ ₅₀
3	7	Sb ² ₅₀ W ² ₅₀	7	1	Ti ₅₀ Y ¹ ₅₀	10	4	Zn ₅₀ Mo ² ₅₀
3	8	Sb ² ₅₀ Ca ¹ ₅₀	7	2	Ti ₅₀ Zn ₅₀	10	5	Zn ₅₀ W ¹ ₅₀
3	9	Sb ² ₅₀ Ca ² ₅₀	7	3	Ti ₅₀ Yb ₅₀	10	6	Zn ₅₀ W ² ₅₀
4	1	Sn ₅₀ Sr ₅₀	7	4	Ti ₅₀ V ² ₅₀	10	7	Zn ₅₀ Ca ¹ ₅₀
4	2	Sn ₅₀ Ti ₅₀	7	5	Ti ₅₀ Mo ¹ ₅₀	10	8	Zn ₅₀ Ca ² ₅₀
4	3	Sn ₅₀ Y ¹ ₅₀	7	6	Ti ₅₀ Mo ² ₅₀	10	9	Yb ₅₀ V ² ₅₀

Tabelle 6-6: Belegungsplan der Bibliothek Nr.4

x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung
1	1	$\text{Yb}_{50}\text{Mo}_{50}^1$	4	4	$\text{W}_{50}^2\text{Ca}_{50}^2$	7	7	$\text{Mg}_{50}\text{Ca}_{50}^1$
1	2	$\text{Yb}_{50}\text{Mo}_{50}^2$	4	5	-	7	8	$\text{Mg}_{50}\text{Ca}_{50}^2$
1	3	$\text{Yb}_{50}\text{W}_{50}^1$	4	6	-	7	9	$\text{Mn}_{50}\text{Nd}_{50}$
1	4	$\text{Yb}_{50}\text{W}_{50}^2$	4	7	-	8	1	$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50}$
1	5	$\text{Yb}_{50}\text{Ca}_{50}^1$	4	8	-	8	2	$\text{Mn}_{50}\text{Ti}_{50}$
1	6	$\text{Yb}_{50}\text{Ca}_{50}^2$	4	9	-	8	3	$\text{Mn}_{50}\text{Zn}_{50}$
1	7	$\text{V}_{50}^1\text{Mo}_{50}^1$	5	1	-	8	4	$\text{Mn}_{50}\text{Y}_{50}^1$
1	8	$\text{V}_{50}^1\text{Mo}_{50}^2$	5	2	-	8	5	$\text{Mn}_{50}\text{V}_{50}^2$
1	9	$\text{V}_{50}^1\text{W}_{50}^1$	5	3	-	8	6	$\text{Nd}_{50}\text{Y}_{50}^1$
2	1	$\text{V}_{50}^1\text{W}_{50}^2$	5	4	-	8	7	$\text{Nd}_{50}\text{Zn}_{50}$
2	2	$\text{V}_{50}^1\text{Ca}_{50}^1$	5	5	$\text{Bi}_{50}\text{Fe}_{50}$	8	8	$\text{Nd}_{50}\text{Yb}_{50}$
2	3	$\text{V}_{50}^1\text{Ca}_{50}^2$	5	6	$\text{Bi}_{50}\text{La}_{50}$	8	9	$\text{Nd}_{50}\text{Mo}_{50}^1$
2	4	$\text{V}_{50}^1\text{Ca}_{50}^3$	5	7	$\text{Bi}_{50}\text{Mg}_{50}$	9	1	-
2	5	$\text{V}_{50}^2\text{Mo}_{50}^1$	5	8	$\text{Bi}_{50}\text{Mn}_{50}$	9	2	-
2	6	$\text{V}_{50}^2\text{Mo}_{50}^2$	5	9	$\text{Bi}_{50}\text{Nd}_{50}$	9	3	-
2	7	$\text{V}_{50}^2\text{W}_{50}^1$	6	1	$\text{Bi}_{50}\text{Ni}_{50}$	9	4	-
2	8	$\text{V}_{50}^2\text{W}_{50}^2$	6	2	$\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{50}$	9	5	-
2	9	$\text{V}_{50}^2\text{Ca}_{50}^1$	6	3	$\text{Bi}_{50}\text{Sn}_{50}$	9	6	-
3	1	$\text{V}_{50}^2\text{Ca}_{50}^2$	6	4	$\text{Bi}_{50}\text{V}_{50}^2$	9	7	-
3	2	$\text{Mo}_{50}^1\text{W}_{50}^1$	6	5	$\text{Bi}_{50}\text{Mo}_{50}^1$	9	8	-
3	3	$\text{Mo}_{50}^1\text{W}_{50}^2$	6	6	$\text{Bi}_{50}\text{Mo}_{50}^2$	9	9	-
3	4	$\text{Mo}_{50}^1\text{Ca}_{50}^1$	6	7	$\text{Bi}_{50}\text{W}_{50}^1$	10	1	-
3	5	$\text{Mo}_{50}^1\text{Ca}_{50}^2$	6	8	$\text{Co}_{50}\text{Sr}_{50}$	10	2	-
3	6	$\text{Mo}_{50}^2\text{W}_{50}^1$	6	9	$\text{Co}_{50}\text{Ti}_{50}$	10	3	-
3	7	$\text{Mo}_{50}^2\text{W}_{50}^2$	7	1	$\text{Co}_{50}\text{Y}_{50}^1$	10	4	-
3	8	$\text{Mo}_{50}^2\text{Ca}_{50}^1$	7	2	$\text{Co}_{50}\text{Zn}_{50}$	10	5	-
3	9	$\text{Mo}_{50}^2\text{Ca}_{50}^2$	7	3	$\text{Mg}_{50}\text{Mo}_{50}^1$	10	6	-
4	1	$\text{W}_{50}^1\text{Ca}_{50}^1$	7	4	$\text{Mg}_{50}\text{Mo}_{50}^2$	10	7	-
4	2	$\text{W}_{50}^1\text{Ca}_{50}^2$	7	5	$\text{Mg}_{50}\text{W}_{50}^1$	10	8	-
4	3	$\text{W}_{50}^2\text{Ca}_{50}^1$	7	6	$\text{Mg}_{50}\text{W}_{50}^2$	10	9	-

Tabelle 6-7: Belegungsplan des Bibliothek Nr.5

x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung
1	1	Al ₉₀ Ba ₁₀	4	4	Bi ₈₀ V ₂₀	7	7	-
1	2	Al ₈₀ Ba ₂₀	4	5	Bi ₉₀ V ₁₀	7	8	-
1	3	Al ₇₀ Ba ₃₀	4	6	Co ₁₀ Fe ₉₀	7	9	-
1	4	Al ₆₀ Ba ₄₀	4	7	Co ₂₀ Fe ₈₀	8	1	-
1	5	Al ₄₀ Ba ₆₀	4	8	Co ₃₀ Fe ₇₀	8	2	-
1	6	Al ₃₀ Ba ₇₀	4	9	Co ₄₀ Fe ₆₀	8	3	-
1	7	Al ₂₀ Ba ₈₀	5	1	Co ₆₀ Fe ₄₀	8	4	-
1	8	Al ₁₀ Ba ₉₀	5	2	Co ₇₀ Fe ₃₀	8	5	-
1	9	Ba ₁₀ Co ₉₀	5	3	Co ₈₀ Fe ₂₀	8	6	-
2	1	Ba ₂₀ Co ₈₀	5	4	Co ₉₀ Fe ₁₀	8	7	-
2	2	Ba ₃₀ Co ₇₀	5	5	Ba _{rein}	8	8	-
2	3	Ba ₄₀ Co ₆₀	5	6	Al _{rein}	8	9	-
2	4	Ba ₆₀ Co ₄₀	5	7	Co _{rein}	9	1	-
2	5	Ba ₇₀ Co ₃₀	5	8	Bi _{rein}	9	2	-
2	6	Ba ₈₀ Co ₂₀	5	9	Zn _{rein}	9	3	-
2	7	Ba ₉₀ Co ₁₀	6	1	V _{rein}	9	4	-
2	8	Bi ₁₀ Zn ₉₀	6	2	Fe _{rein}	9	5	-
2	9	Bi ₂₀ Zn ₈₀	6	3	-	9	6	-
3	1	Bi ₃₀ Zn ₇₀	6	4	-	9	7	-
3	2	Bi ₄₀ Zn ₆₀	6	5	-	9	8	-
3	3	Bi ₆₀ Zn ₄₀	6	6	-	9	9	-
3	4	Bi ₇₀ Zn ₃₀	6	7	-	10	1	-
3	5	Bi ₈₀ Zn ₂₀	6	8	-	10	2	-
3	6	Bi ₉₀ Zn ₁₀	6	9	-	10	3	-
3	7	Bi ₁₀ V ₉₀	7	1	-	10	4	-
3	8	Bi ₂₀ V ₈₀	7	2	-	10	5	-
3	9	Bi ₃₀ V ₇₀	7	3	-	10	6	-
4	1	Bi ₄₀ V ₆₀	7	4	-	10	7	-
4	2	Bi ₆₀ V ₄₀	7	5	-	10	8	-
4	3	Bi ₇₀ V ₃₀	7	6	-	10	9	-

Tabelle 6-8: Belegungsplan der Bibliothek Nr.6

x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung	x	y	Zusammensetzung
1	1	Al _{9,4} Ba _{84,9} Fe _{5,7}	4	4	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mg _{5,7}	7	7	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ti _{5,7}
1	2	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ni _{5,7}	4	5	-	7	8	Al _{37,7} Ba _{56,6} Nd _{5,7}
1	3	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sb _{5,7}	4	6	Al _{28,3} Ba _{66,0} Yt _{5,7}	7	9	Al _{37,7} Ba _{56,6} V _{5,7}
1	4	Al _{9,4} Ba _{84,9} Pb _{5,7}	4	7	Al _{28,3} Ba _{66,0} Co _{5,7}	8	1	Al _{37,7} Ba _{56,6} Bi _{5,7}
1	5	-	4	8	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sr _{5,7}	8	2	-
1	6	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ca _{5,7}	4	9	Al _{28,3} Ba _{66,0} Y _{5,7}	8	3	-
1	7	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mo _{5,7}	5	1	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sn _{5,7}	8	4	-
1	8	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mn _{5,7}	5	2	Al _{28,3} Ba _{66,0} Zn _{5,7}	8	5	-
1	9	Al _{9,4} Ba _{84,9} La _{5,7}	5	3	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ti _{5,7}	8	6	-
2	1	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mg _{5,7}	5	4	Al _{28,3} Ba _{66,0} Nd _{5,7}	8	7	-
2	2	Al _{9,4} Ba _{84,9} Yt _{5,7}	5	5	-	8	8	-
2	3	Al _{9,4} Ba _{84,9} Co _{5,7}	5	6	Al _{28,3} Ba _{66,0} V _{5,7}	8	9	-
2	4	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sr _{5,7}	5	7	Al _{28,3} Ba _{66,0} Bi _{5,7}	9	1	-
2	5	-	5	8	Al _{37,7} Ba _{56,6} Fe _{5,7}	9	2	-
2	6	Al _{9,4} Ba _{84,9} Y _{5,7}	5	9	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ni _{5,7}	9	3	-
2	7	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sn _{5,7}	6	1	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sb _{5,7}	9	4	-
2	8	Al _{9,4} Ba _{84,9} Zn _{5,7}	6	2	Al _{37,7} Ba _{56,6} Pb _{5,7}	9	5	-
2	9	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ti _{5,7}	6	3	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ca _{5,7}	9	6	-
3	1	Al _{9,4} Ba _{84,9} Nd _{5,7}	6	4	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mo _{5,7}	9	7	-
3	2	Al _{9,4} Ba _{84,9} V _{5,7}	6	5	-	9	8	-
3	3	Al _{9,4} Ba _{84,9} Bi _{5,7}	6	6	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mn _{5,7}	9	9	-
3	4	Al _{28,3} Ba _{66,0} Fe _{5,7}	6	7	Al _{37,7} Ba _{56,6} La _{5,7}	10	1	-
3	5	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ni _{5,7}	6	8	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mg _{5,7}	10	2	-
3	6	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sb _{5,7}	6	9	Al _{37,7} Ba _{56,6} Yt _{5,7}	10	3	-
3	7	Al _{28,3} Ba _{66,0} Pb _{5,7}	7	1	Al _{37,7} Ba _{56,6} Co _{5,7}	10	4	-
3	8	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ca _{5,7}	7	2	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sr _{5,7}	10	5	-
3	9	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mo _{5,7}	7	3	Al _{37,7} Ba _{56,6} Y _{5,7}	10	6	-
4	1	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ni _{5,7}	7	4	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sn _{5,7}	10	7	-
4	2	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mn _{5,7}	7	5	-	10	8	-
4	3	Al _{28,3} Ba _{66,0} La _{5,7}	7	6	Al _{37,7} Ba _{56,6} Zn _{5,7}	10	9	-

6.5 Histogramm-Auswertungen

6.5.1 Schichtbibliotheksgeneration II

Tabelle 6-9: Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration II

Ranking	Zusammensetzung	b-a	a+b
1	Al ₄₀ Ba ₆₀	2,094	4,306
2	Bi ₁₀ V ₉₀	1,506	2,635
3	Al ₃₀ Ba ₇₀	1,349	5,741
4	Bi ₂₀ V ₈₀	1,020	1,992
5	Bi ₃₀ V ₇₀	0,784	2,824
6	Bi ₂₀ Zn ₈₀	0,588	1,247
7	Ba ₂₀ Co ₈₀	0,518	1,176
8	Bi ₄₀ Zn ₆₀	0,502	0,973
9	Ba ₃₀ Co ₇₀	0,424	0,753
10	Al ₂₀ Ba ₈₀	0,400	1,365
11	Ba ₉₀ Co ₁₀	0,314	0,816
12	Bi ₉₀ V ₁₀	0,306	0,745
13	Al ₁₀ Ba ₉₀	0,294	3,235
14	Co ₁₀ Fe ₉₀	0,243	0,682
15	Ba ₈₀ Co ₂₀	0,220	1,592
16	Bi ₇₀ Zn ₃₀	0,196	0,729
17	Al ₉₀ Ba ₁₀	0,133	0,525
18	Bi ₃₀ Zn ₇₀	0,118	0,698
19	Co ₈₀ Fe ₂₀	0,106	0,459
20	Al ₇₀ Ba ₃₀	0,071	0,369
21	Co ₇₀ Fe ₃₀	0,045	0,206
22	Ba ₁₀ Co ₉₀	0,031	3,043
23	Co ₉₀ Fe ₁₀	0,020	0,278
24	Co ₆₀ Fe ₄₀	0,004	0,153

Tabelle 6-10: Histogramm-Auswertung der 2 x 2 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration II

Ranking	Zusammensetzung	b-a	a+b
1	Al ₃₀ Ba ₇₀	3,333	7,255
2	Al ₄₀ Ba ₆₀	1,812	5,161
3	Al ₁₀ Ba ₉₀	1,671	3,788
4	Bi ₃₀ V ₇₀	1,624	3,318
5	Al ₂₀ Ba ₈₀	0,824	1,671
6	Ba ₃₀ Co ₇₀	0,671	1,188
7	Ba ₄₀ Co ₆₀	0,329	1,271
8	Bi ₇₀ Zn ₃₀	0,318	0,859
9	Ba ₈₀ Co ₂₀	0,235	1,459
10	Bi ₄₀ Zn ₆₀	0,227	0,682
11	Bi ₆₀ V ₄₀	0,220	0,518
12	Bi ₈₀ V ₂₀	0,212	0,651
13	Co ₂₀ Fe ₈₀	0,188	0,416
14	Co ₁₀ Fe ₉₀	0,173	0,471
15	Ba ₇₀ Co ₃₀	0,157	0,878
16	Bi ₉₀ V ₁₀	0,110	0,376
17	Al ₆₀ Ba ₄₀	0,067	0,396
18	Co ₇₀ Fe ₃₀	0,052	0,193
19	Bi ₇₀ V ₃₀	0,051	0,373
20	Co ₆₀ Fe ₄₀	0,027	0,121
21	Co ₉₀ Fe ₁₀	0,020	0,282
22	Bi ₃₀ Zn ₇₀	0,016	1,035
23	Bi ₆₀ Zn ₄₀	0,012	0,812

6.5.2 Schichtbibliotheksgeneration III

Tabelle 6-11: Histogramm-Auswertung der 5 x 5 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Ranking	Zusammensetzung	b-a	a+b
1	Al _{9,4} Ba _{84,9} Co _{5,7}	2,259	7,059
2	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mn _{5,7}	2,235	3,506
3	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mn _{5,7}	1,718	3,035
4	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mo _{5,7}	1,576	3,553
5	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sr _{5,7}	1,490	3,059
6	Al _{37,7} Ba _{56,6} La _{5,7}	1,482	2,518
7	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mg _{5,7}	1,459	3,529
8	Al _{28,3} Ba _{66,0} Zn _{5,7}	1,318	3,294
9	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ni _{5,7}	1,302	2,494
10	Al _{9,4} Ba _{84,9} Nd _{5,7}	1,145	1,929
11	Al _{37,7} Ba _{56,6} Co _{5,7}	1,106	2,471
12	Al _{28,3} Ba _{66,0} La _{5,7}	1,106	2,141
13	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ti _{5,7}	0,965	4,353
14	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sn _{5,7}	0,910	2,416
15	Al _{37,7} Ba _{56,6} V _{5,7}	0,871	3,647
16	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mg _{5,7}	0,823	1,812
17	Al _{9,4} Ba _{84,9} V _{5,7}	0,784	1,569
18	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ni _{5,7}	0,777	2,047
19	Al _{28,3} Ba _{66,0} Nd _{5,7}	0,753	2,761
20	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mg _{5,7}	0,722	1,412
21	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ca _{5,7}	0,659	1,255
22	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ti _{5,7}	0,612	1,647
23	Al _{37,7} Ba _{56,6} Nd _{5,7}	0,612	1,584
24	Al _{9,4} Ba _{84,9} Zn _{5,7}	0,518	1,741
25	Al _{37,7} Ba _{56,6} Yt _{5,7}	0,510	1,075
26	Al _{28,3} Ba _{66,0} V _{5,7}	0,478	0,792
27	Al _{28,3} Ba _{66,0} Pb _{5,7}	0,463	0,949

Tabelle wird auf der nächsten Seite weitergeführt

Tabelle 6-11: Histogramm-Auswertung der 5 x 5 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Ranking	Zusammensetzung	b-a	a+b
28	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Bi}_{5,7}$	0,455	1,271
29	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Sr}_{5,7}$	0,447	1,482
30	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Sb}_{5,7}$	0,439	1,004
31	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Ti}_{5,7}$	0,439	1,757
32	$\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Co}_{5,7}$	0,424	0,957
33	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Mo}_{5,7}$	0,424	0,894
34	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Y}_{5,7}$	0,392	1,961
35	$\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Mo}_{5,7}$	0,392	1,176
36	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Ca}_{5,7}$	0,376	2,541
37	$\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Yt}_{5,7}$	0,361	0,831
38	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Pb}_{5,7}$	0,329	0,800
39	$\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Sr}_{5,7}$	0,290	0,996
40	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Sn}_{5,7}$	0,267	2,149
41	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Bi}_{5,7}$	0,243	0,871
42	$\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Sn}_{5,7}$	0,204	1,020
43	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Fe}_{5,7}$	0,196	0,604
44	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Zn}_{5,7}$	0,188	0,847
45	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{La}_{5,7}$	0,180	0,541
46	$\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Ca}_{5,7}$	0,173	1,522
47	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Ni}_{5,7}$	0,110	1,929
48	$\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Y}_{5,7}$	0,110	0,549
49	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Yt}_{5,7}$	0,102	0,478
50	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Fe}_{5,7}$	0,071	3,459
51	$\text{Al}_{37,7}\text{Ba}_{56,6}\text{Sb}_{5,7}$	0,063	0,596
52	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Y}_{5,7}$	0,031	2,008
53	$\text{Al}_{9,4}\text{Ba}_{84,9}\text{Mn}_{5,7}$	0,027	0,278
54	$\text{Al}_{28,3}\text{Ba}_{66,0}\text{Sb}_{5,7}$	0,024	3,129

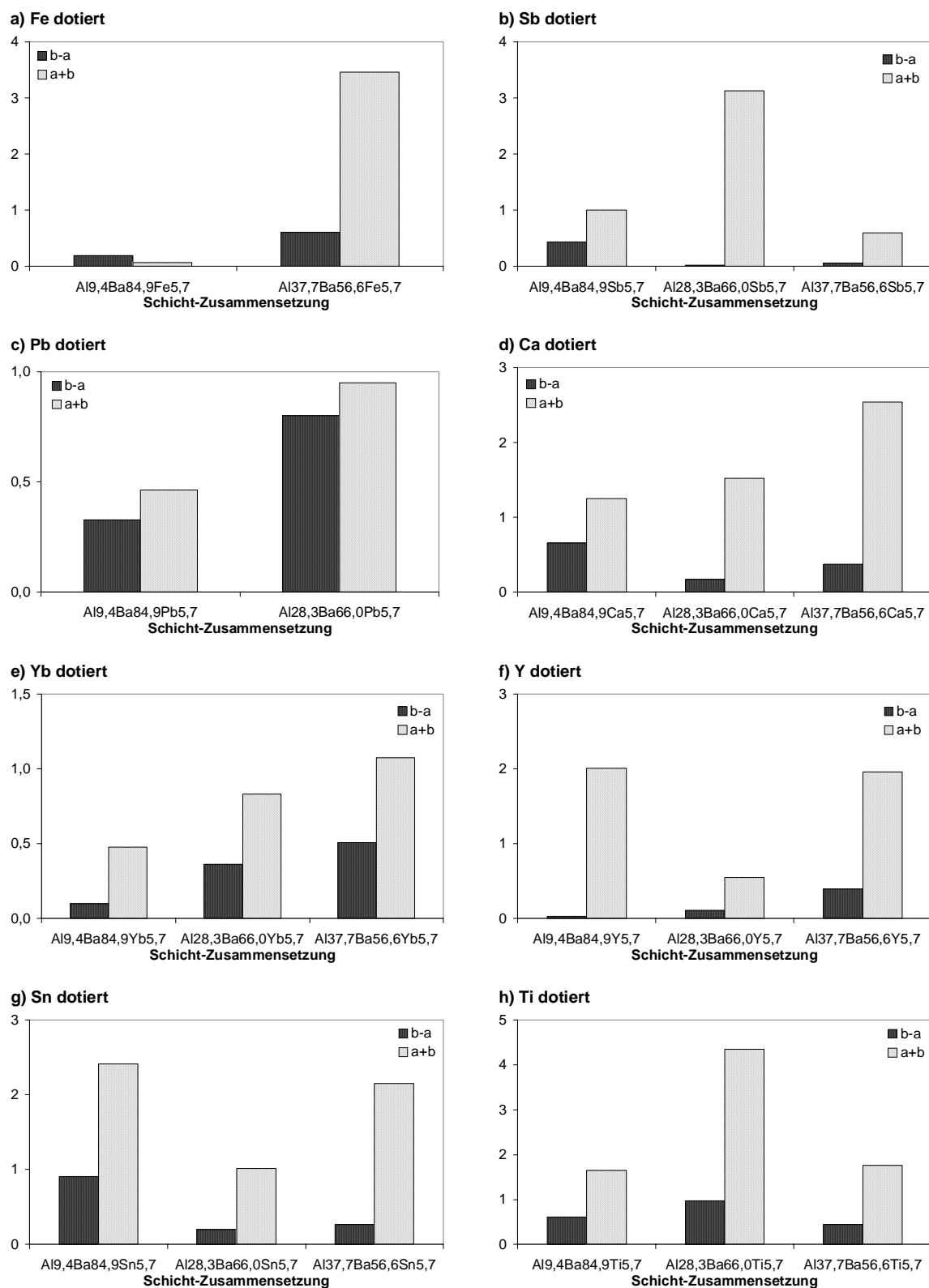


Abbildung 6-2: Histogramm-Auswertung der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Dotierelementen und steigender Al-Konzentration geordnet

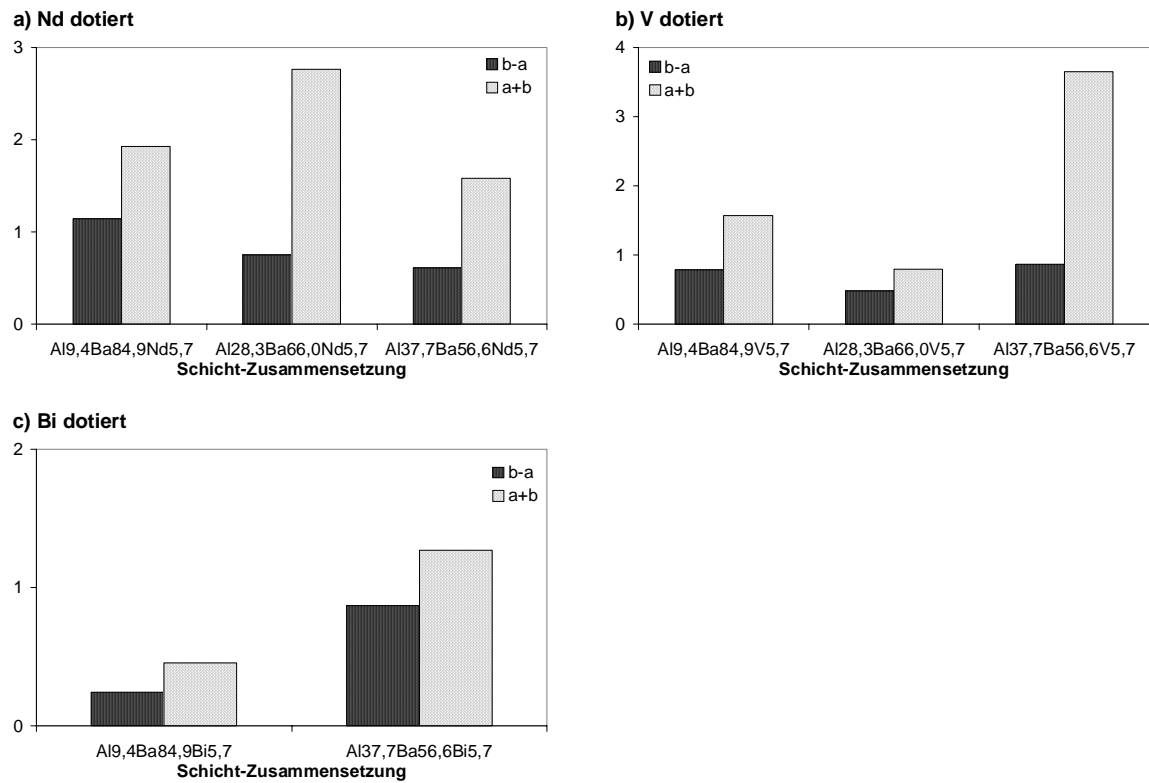


Abbildung 6-3: Histogramm-Auswertung der 5 x 5 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Dotierelementen und steigender Al-Konzentration geordnet

Tabelle 6-12: Histogramm-Auswertung der 2 x 2 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Ranking	Zusammensetzung	b-a	a+b
1	Al _{9,4} Ba _{84,9} Co _{5,7}	1,726	4,157
2	Al _{37,7} Ba _{56,6} Nd _{5,7}	1,718	3,412
3	Al _{37,7} Ba _{56,6} Bi _{5,7}	1,569	2,196
4	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sr _{5,7}	1,451	3,569
5	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ti _{5,7}	1,224	4,612
6	Al _{9,4} Ba _{84,9} Nd _{5,7}	1,192	2,322
7	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ni _{5,7}	1,106	2,800
8	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mg _{5,7}	1,098	4,110
9	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mn _{5,7}	1,082	3,765
10	Al _{37,7} Ba _{56,6} Co _{5,7}	1,035	3,200
11	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sn _{5,7}	1,020	2,714
12	Al _{9,4} Ba _{84,9} V _{5,7}	1,020	1,961
13	Al _{28,3} Ba _{66,0} Nd _{5,7}	0,706	2,682
14	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ca _{5,7}	0,706	1,302
15	Al _{28,3} Ba _{66,0} Zn _{5,7}	0,706	2,541
16	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ca _{5,7}	0,635	2,094
17	Al _{28,3} Ba _{66,0} La _{5,7}	0,580	1,522
18	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mo _{5,7}	0,565	2,071
19	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ti _{5,7}	0,541	2,424
20	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mg _{5,7}	0,518	1,082
21	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mg _{5,7}	0,510	3,569
22	Al _{37,7} Ba _{56,6} Pb _{5,7}	0,510	7,490
23	Al _{28,3} Ba _{66,0} V _{5,7}	0,455	0,753
24	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ni _{5,7}	0,447	1,482
25	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mo _{5,7}	0,408	1,412
26	Al _{37,7} Ba _{56,6} Y _{5,7}	0,376	1,380
27	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sn _{5,7}	0,376	1,067
28	Al _{37,7} Ba _{56,6} Yt _{5,7}	0,369	0,933
29	Al _{9,4} Ba _{84,9} Pb _{5,7}	0,369	0,729
30	Al _{37,7} Ba _{56,6} V _{5,7}	0,353	2,612

Tabelle wird auf der nächsten Seite weitergeführt

Tabelle 6-12: Histogramm-Auswertung der 2 x 2 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Ranking	Zusammensetzung	b-a	a+b
31	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sb _{5,7}	0,353	3,694
32	Al _{28,3} Ba _{66,0} Yt _{5,7}	0,298	0,863
33	Al _{9,4} Ba _{84,9} Zn _{5,7}	0,298	2,118
34	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sr _{5,7}	0,259	0,839
35	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sb _{5,7}	0,251	1,098
36	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mn _{5,7}	0,235	2,259
37	Al _{9,4} Ba _{84,9} Y _{5,7}	0,220	2,384
38	Al _{37,7} Ba _{56,6} Fe _{5,7}	0,212	3,224
39	Al _{28,3} Ba _{66,0} Pb _{5,7}	0,196	0,761
40	Al _{37,7} Ba _{56,6} La _{5,7}	0,188	1,459
41	Al _{9,4} Ba _{84,9} La _{5,7}	0,180	0,651
42	Al _{9,4} Ba _{84,9} Yt _{5,7}	0,165	3,365
43	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ti _{5,7}	0,157	0,753
44	Al _{28,3} Ba _{66,0} Co _{5,7}	0,157	0,659
45	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ni _{5,7}	0,133	0,455
46	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mo _{5,7}	0,110	0,643
47	Al _{28,3} Ba _{66,0} Y _{5,7}	0,110	0,408
48	Al _{9,4} Ba _{84,9} Fe _{5,7}	0,102	0,604
49	Al _{9,4} Ba _{84,9} Yt _{5,7}	0,094	0,345
50	Al _{37,7} Ba _{56,6} Zn _{5,7}	0,047	0,643
51	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mn _{5,7}	0,035	0,247
52	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ca _{5,7}	0,031	1,506
53	Al _{9,4} Ba _{84,9} Bi _{5,7}	0,024	1,106
54	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sb _{5,7}	0,016	0,988
55	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sr _{5,7}	0,016	1,208

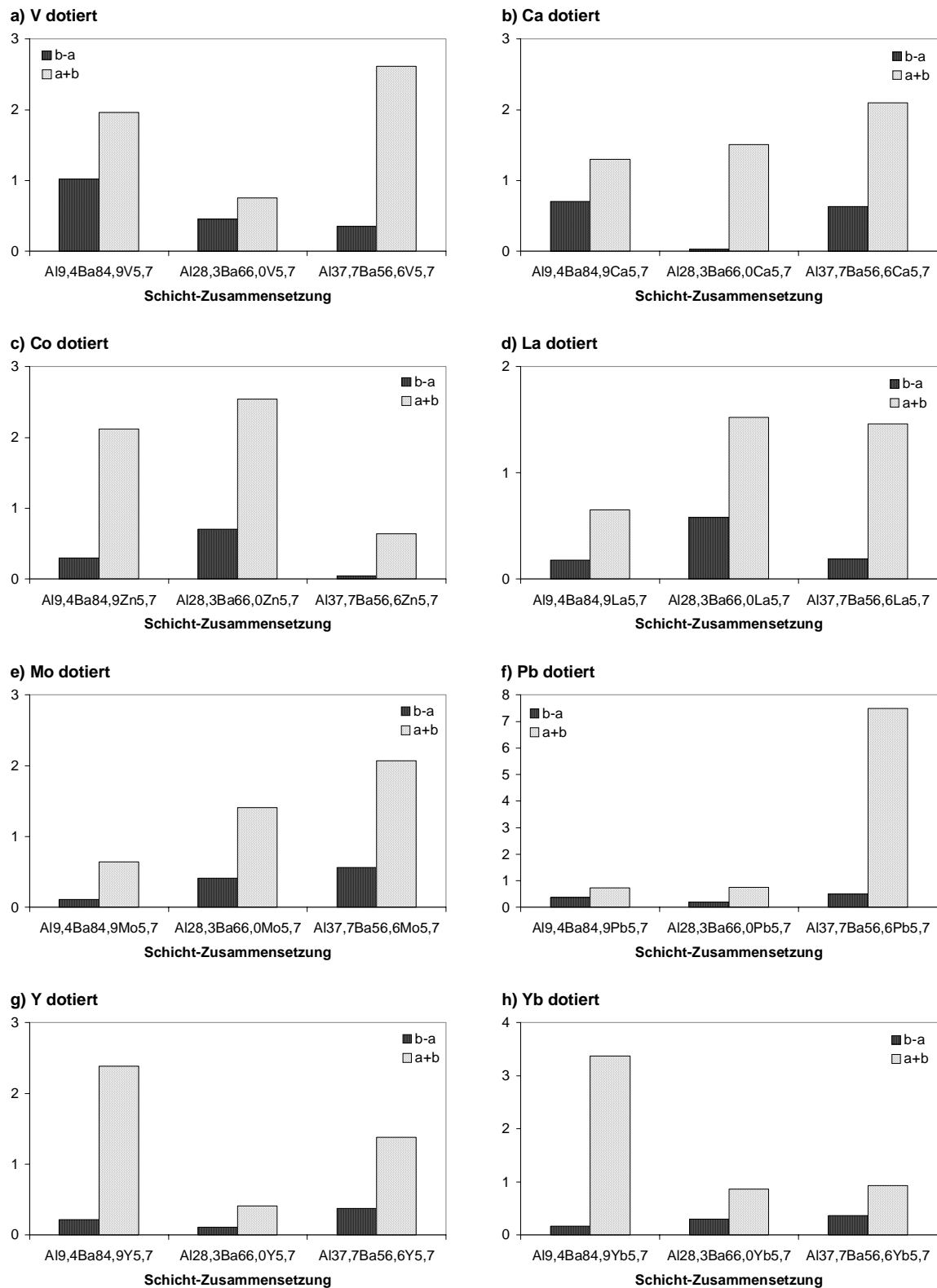


Abbildung 6-4: Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Dotierelementen und steigender Al-Konzentration geordnet

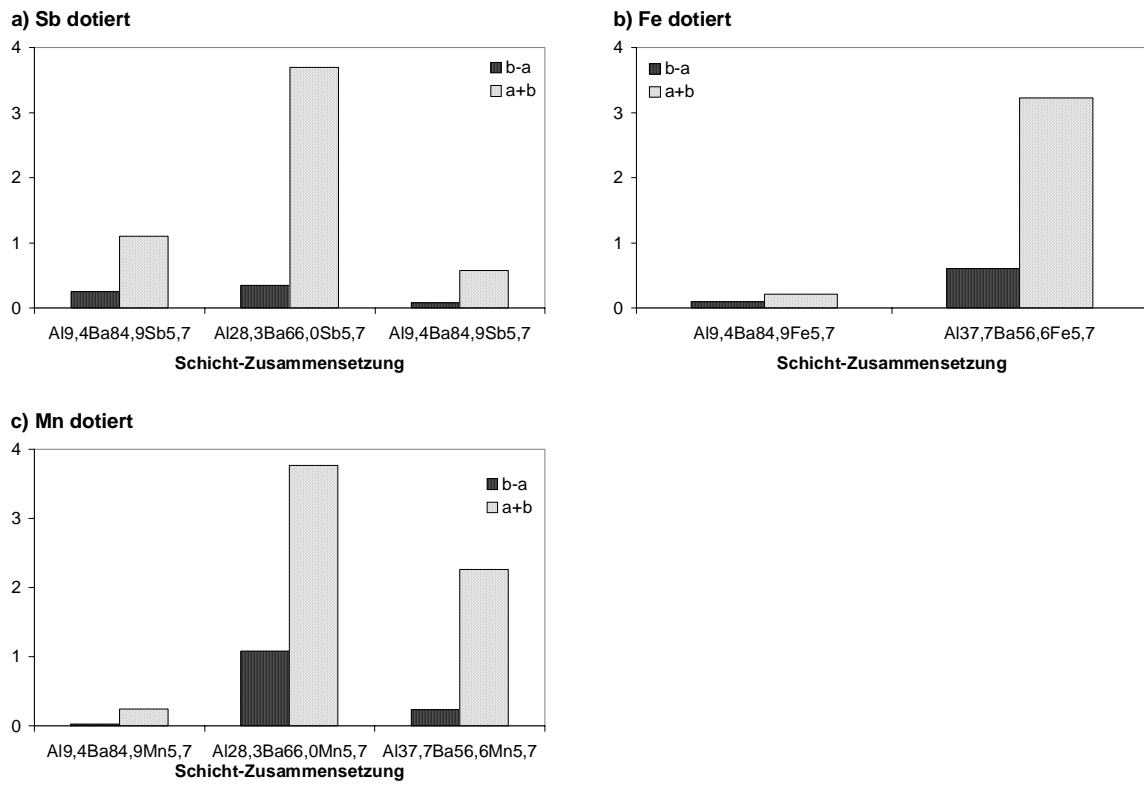


Abbildung 6-5: Histogramm-Auswertung der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ultraschall-Piezomode-Bilder nach Dotierelementen und steigender Al-Konzentration geordnet

Tabelle 6-13: Histogramm-Auswertung der 1 x 1 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Ranking	Zusammensetzung	b-a	a+b
1	Al _{37,7} Ba _{56,6} Nd _{5,7}	2,047	3,412
2	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ti _{5,7}	1,459	2,729
3	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ti _{5,7}	1,459	4,047
4	Al _{9,4} Ba _{84,9} Nd _{5,7}	1,380	2,510
5	Al _{9,4} Ba _{84,9} Yt _{5,7}	1,365	3,247
6	Al _{37,7} Ba _{56,6} Co _{5,7}	1,294	3,318
7	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sb _{5,7}	1,247	2,988
8	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ca _{5,7}	1,051	1,804
9	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mg _{5,7}	1,020	3,294
10	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ni _{5,7}	0,988	3,153
11	Al _{9,4} Ba _{84,9} Zn _{5,7}	0,957	2,243
12	Al _{9,4} Ba _{84,9} V _{5,7}	0,847	2,008
13	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ca _{5,7}	0,800	2,400
14	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mn _{5,7}	0,777	3,647
15	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mn _{5,7}	0,753	1,506
16	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ni _{5,7}	0,753	2,353
17	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sr _{5,7}	0,729	2,329
18	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mo _{5,7}	0,659	2,306
19	Al _{28,3} Ba _{66,0} Nd _{5,7}	0,612	1,678
20	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mo _{5,7}	0,565	1,506
21	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sb _{5,7}	0,549	1,271
22	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ca _{5,7}	0,533	1,349
23	Al _{28,3} Ba _{66,0} La _{5,7}	0,455	1,082
24	Al _{9,4} Ba _{84,9} Ni _{5,7}	0,431	0,965
25	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mg _{5,7}	0,282	4,612
26	Al _{9,4} Ba _{84,9} Y _{5,7}	0,243	0,682
27	Al _{9,4} Ba _{84,9} Sn _{5,7}	0,235	1,302
28	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sr _{5,7}	0,235	0,659
29	Al _{37,7} Ba _{56,6} Yt _{5,7}	0,212	0,839
30	Al _{28,3} Ba _{66,0} Mo _{5,7}	0,204	1,082

Tabelle wird auf der nächsten Seite weitergeführt

Tabelle 6-13: Histogramm-Auswertung der 1 x 1 μm^2 -Ultraschall-Piezomode-Bilder der Schichtbibliotheksgeneration III

Ranking	Zusammensetzung	b-a	a+b
31	Al _{37,7} Ba _{56,6} V _{5,7}	0,188	2,322
32	Al _{9,4} Ba _{84,9} Pb _{5,7}	0,173	0,612
33	Al _{37,7} Ba _{56,6} Y _{5,7}	0,173	0,659
34	Al _{28,3} Ba _{66,0} V _{5,7}	0,173	0,518
35	Al _{9,4} Ba _{84,9} Y _{5,7}	0,173	0,925
36	Al _{28,3} Ba _{66,0} Co _{5,7}	0,157	0,533
37	Al _{9,4} Ba _{84,9} Fe _{5,7}	0,149	0,761
38	Al _{28,3} Ba _{66,0} Pb _{5,7}	0,149	0,494
39	Al _{9,4} Ba _{84,9} Bi _{5,7}	0,149	0,667
40	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sn _{5,7}	0,141	2,682
41	Al _{28,3} Ba _{66,0} Y _{5,7}	0,141	0,471
42	Al _{28,3} Ba _{66,0} Zn _{5,7}	0,126	2,573
43	Al _{28,3} Ba _{66,0} Yt _{5,7}	0,110	1,867
44	Al _{37,7} Ba _{56,6} Mg _{5,7}	0,094	0,753
45	Al _{28,3} Ba _{66,0} Ni _{5,7}	0,094	1,271
46	Al _{37,7} Ba _{56,6} La _{5,7}	0,094	1,224
47	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sb _{5,7}	0,063	0,596
48	Al _{37,7} Ba _{56,6} Zn _{5,7}	0,055	0,541
49	Al _{37,7} Ba _{56,6} Pb _{5,7}	0,039	6,627
50	Al _{37,7} Ba _{56,6} Sr _{5,7}	0,024	0,682
51	Al _{9,4} Ba _{84,9} Mn _{5,7}	0,020	0,247
52	Al _{37,7} Ba _{56,6} Ti _{5,7}	0,016	0,486
53	Al _{28,3} Ba _{66,0} Sn _{5,7}	0,000	1,349
54	Al _{37,7} Ba _{56,6} Bi _{5,7}	0,000	0,816

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Marpingen, den 11.03.2008

Daniela Rende