



.: Nanotechnikum Weinberg :.

Interdisziplinäres Zentrum
für Materialwissenschaften

Jahresbericht 2013



Martin-Luther-Universität
Halle–Wittenberg

Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften
– Nanotechnikum Weinberg –
☛ Heinrich-Damerow-Straße 4
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg
06120 Halle

 www.cmat.uni-halle.de

 info@cmat.uni-halle.de

☎ 0345-55 25 471

Redaktion: H. S. Leipner
© All rights reserved CMAT Halle 2014

Grußwort

Als geschäftsführender Direktor des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften möchte ich mich kurz vorstellen. Ich leite als Professor die Arbeitsgruppe für Nanostrukturierte Materialien am Institut für Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg. Zur Zeit leite ich als geschäftsführender Direktor das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften (IZM) in Zusammenarbeit mit den anderen Direktoren und Herrn PD Dr. Leipner als Wissenschaftlichem Geschäftsführer. Seit 2010 geben wir jährlich einen Jahresbericht heraus, der über die Aktivitäten im Zentrum selbst und im Reinraum des Nanotechnikums Weinberg berichten soll. Wir würden uns über Rückmeldungen und neue Ideen für weitere Zusammenarbeiten sehr freuen.

Georg Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	6
Personal des IZM	8
Drittmittelfinzen	9
Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg	11
Ausgewählte Forschungsergebnisse	17
Die rezente und fossile Ostracodenfauna im Sulfatkarstsystem Südkyffhäuser	19
Phengit-Barometrie an Hellglimmern aus ostalpinen Metasiliziklastika	23
Entwicklung von neuen Produkten durch Kristallisation	27
Mikroskopische Untersuchung von neuartigen 0–3-Kompositkondensatoren	29
Eine Näherungsformel für die piezoelektrischen Eigenschaften von 1–3-Kompositen	31
Bestimmung der anisotropen thermischen Leitfähigkeit an Si/Ge-Übergitterstrukturen	33
Pseudomorphic GeSn/Ge(001) thin epitaxial films	35
Quantitative Bestimmung metallischer Oberflächenverunreinigungen auf schwarzem Silizium	37
Versetzungsstrukturen in multikristallinem Silicium	39
Positronenannihilations-Spektroskopie von Defekten in $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzellen	41
Strukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtsolarzellen	43
Plasmonenresonanz einzelner Metallnanopartikel mit optischer Nahfeld-Spektroskopie	45
Localized surface plasmon enhancement of luminescence using gold nanoantenna arrays	47
Silizium-Racetrack und -Ringresonatoren aus Schlitzwellenleitern für Hybrid-Photonik	49
Periodische 2D-Gitter aus Al-Nanopartikeln für plasmonische Anwendungen	51
Modifikation von Tunnelbarrieren an der LSMO- AlQ_3 -Grenzfläche durch Spannungspulse	53
Current-induced magnetization reversal in pseudo spin valves in current-in-plane configuration	55
α -lac protein nanoparticles-based hybrid nano–biocomposites	59
Comparative study of multilayer formation from biopolymers by ion pairing and covalent binding	61
Self-assembled monolayers with different terminating groups	63
Herstellung von organischen Spin-Ventilen mit lateralen Abmessungen im sub-Mikrometer-Bereich	65
Surface modification of nanofillers with metal catalysts via EDX and FE-SEM measurements	67
Abscheidung von Eisen-Nanopartikeln auf Kohlenstoffvliesen	69
Versetzungaktivität und Rissbildung in III–V-Verbindungshalbleitern	71
Nanostrukturierte amorphe anorganisch–nichtmetallische Materialien	73
Si/ Al_2O_3 -Hybriddünnschichten als thermoelektrische Materialien	77
Projekt in der Gründerwerkstatt NanoWerk: Computergenerierte Hologramme	79
Inbetriebnahme und erster Nutzerbetrieb an der intensiven Positronen-Quelle MePS	81
Publikationen des IZM	83

Das Forschungsnetzwerk Nanotechnikum Weinberg

Das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften (IZM bzw. CMAT) der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg koordiniert die Forschungsaktivitäten im Nanotechnikum Weinberg als Mietobjekt der Universität im Bio–Nano-Zentrum der TGZ Halle GmbH (Technologie- und Gründerzentrum). Neben dem IZM sind weitere Arbeitsgruppen der Universität im Nanotechnikum Weinberg angesiedelt. Die Forschungsmöglichkeiten des Standortes und die sich daraus ergebenden Kooperationsmöglichkeiten nutzen weiterhin das Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle, das Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik und das Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik. Zum Nanotechnikum Weinberg gehört der Reinraumtrakt der MLU, in dem die Mitarbeiter des IZM eng mit anderen Gruppen der Universität und den Nutzern des Max-Planck-Instituts und der Fraunhofer-Einrichtungen zusammenarbeiten. In diesem Sinne ist der hier vorgelegte Report einerseits der Jahresbericht des IZM und andererseits eine Dokumentation der gemeinsamen Aktivitäten im Nanotechnikum Weinberg.

Das IZM ist eine zentral geführte Institution der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg zur Förderung der interdisziplinären Zusammenarbeit der verschiedenen naturwissenschaftlich-technischen Institute, der Medizinischen Fakultät und darüber hinaus mit außeruniversitären Einrichtungen. Das IZM stellt eine Experimentierbasis für die Aktivitäten innerhalb des Schwerpunktes Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität auf dem Weinberg Campus zur Verfügung. Im Nanotechnikum Weinberg befinden sich die zentralen Laborbereiche Nanostrukturierung/-analytik, Elektronenmikroskopie, Positronenannihilation und Lithographie.

Die Kernkompetenz des IZM besteht in der Nanostrukturierung und Prozessierung, der Deposition verschiedener Materialsysteme und vor allem aber in der Analytik von Festkörpern mit Elektronen, Röntgenstrahlen, Positronen und Photonen. In den letzten Jahren gilt bei den im IZM eingebetteten Projekten ein besonderes Augenmerk insbesondere materialwissenschaftlichen Problemen der Nutzung regenerativer Energien mit Themen der Thermoelektrik, Photovoltaik und Energiespeicherung. Details können den nachfolgenden Forschungsergebnissen in diesem Heft entnommen werden.

Neben den eigenen Forschungsaktivitäten bietet das IZM vor allem Kooperationsleistungen an. So bestehen langjährige Erfahrungen in der Untersuchung von Defekten und Nanostrukturen in Halbleitern und anderen Materialien. Dazu setzen wir verschiedene Verfahren der hochauflösenden Materialdiagnostik, z. B. die analytische Transmissionselektronenmikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie und die Positronenannihilation, ein. In Kooperation mit anderen Einrichtungen analysieren wir technologisch hochinteressante Werkstoffe wie Halbleiter, Polymere, Keramiken, Gläser, nichtkonventionelle Metalle und Biomaterialien. Hinzu kommt in den letzten Jahren verstärkt die Herstellung dünner Schichten, sowie die Prozessierung von Nanostrukturen und Bauelementen unter Nutzung des Geräteparks aller Arbeitsgruppen im Nanotechnikum Weinberg, insbesondere im Reinraum.



2013 – Weiterer Zuwachs



Das Jahr 2013 hat neuen Zuwachs und das Versprechen für noch mehr Arbeit gebracht. Nach Jahren des Wartens ist es gelungen, die Professur für Optik am Institut für Physik wieder zu besetzen. Dies bedeutet zugleich auch weitere Möglichkeiten für Zusammenarbeiten und weitere Nutzung des Reinraums. Prof. Georg Woltersdorf, der im Oktober 2013 nach Halle gekommen ist, nutzt für seine Arbeiten ebenfalls Nanostrukturen und steht so in enger Verbindung zu den Entwicklungen im IZM. Außerdem ist eine Alexander-von-Humboldt-Proffessur an Prof. Stuart Parkin von IBM verliehen worden, der in 2014 nun Direktor am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik und zugleich Professor am Institut für Physik wird. Wir hoffen auf gutes Zusammenarbeiten.

Der Reinraum ist im letzten Jahr problemlos gelaufen. Die letzten kleinen „Kinderkrankheiten“, die sich durch die Jahre zogen, scheinen endgültig überwunden. Der Umfang der wissenschaftlichen Arbeiten und die Anzahl der Nutzer (über 50) nehmen eher noch zu, was aber die Arbeitsmöglichkeiten nicht beeinträchtigt. Im Gegenteil wächst dadurch auch das zur Verfügung stehende Know-How. Zugleich zeigt sich, dass sich die viele Arbeit gelohnt hat, die in die hohen Sicherheitsstandards gesteckt wurde. Nur hierdurch ist es möglich, alle Ebenen vom Bachelorstudenten und der wissenschaftlichen Hilfskraft bis zum Postdoc trotz der komplexen Apparaturen sicher im Reinraum arbeiten zu lassen.

Die Vielzahl der Mitarbeiter und durchgeführten Tätigkeiten bestätigt auch aufs Neue den Erfolg des Konzeptes für die Einrichtung des Reinraums. Die meisten Anlagen werden häufig durch verschiedene Arbeitsgruppen genutzt, so dass ihre Aufstellung im Reinraum einen echten Mehrwert darstellt. Zugleich sind die Mitarbeiter des IZM für den Betrieb der meisten Anlagen ausgebildet. So können komplette Prozessabläufe bei kleineren Kooperationen durch das IZM durchgeführt werden, ohne die eigentlichen Betreiber der Anlagen mit der Arbeit zu belasten.

Die Drittmittel aus Projekten die mit Hilfe des Reinraums durchgeführt werden, sorgen mittlerweile dafür, dass die Finanzierung des Reinraums auf soliden Beinen steht, was in der Auflistung der Drittmittel zu Beginn des Berichts abgelesen werden kann, aber auch an der Anzahl der Beiträge deutlich zu sehen ist.

Auch in diesem Jahr möchten wir uns bei allen bedanken, die Beiträge zu diesem Bericht beigesteuert haben. Er zeigt zum einen, dass das IZM der interdisziplinären Vernetzung gerecht wird, zum anderen aber auch, wie der Reinraum einen Ankerpunkt verschiedener Forschungsprojekte darstellt. Wir hoffen, dass diese Zusammenarbeiten weiterlaufen und dass ggf. durch diesen Bericht weitere angeregt werden. Falls Ihnen etwas interessant erscheint melden Sie sich einfach. Das persönliche Gespräch zeigt am besten, was machbar ist.

Mit freundlichen Grüßen,

Prof. Dr. Georg Schmidt

Privatdoz. Dr. Hartmut S. Leipner

Personal des IZM

Direktorium

Prof. Dr. G. Schmidt	Institut für Physik	(Geschäftsführender Direktor)
Privatdoz. Dr. H. S. Leipner	IZM	(Wissenschaftlicher Geschäftsführer)
Prof. Dr. W. Binder	Institut für Chemie	
Prof. Dr. I. Mertig	Institut für Physik	
Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht	Institut für Physik	
Prof. Dr. W. Widdra	Institut für Physik	

Wissenschaftlicher Beirat

Prof. Dr. J. Kirschner	Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Prof. Dr. R. Wehrspohn	Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik

Permanente Mitarbeiter

P. Schmöller	Sekretariat, Projektverwaltung
Dr. F. Heyroth	Elektronenmikroskopie, Elektronenlithographie
Dr. B. Fuhrmann	Lithographie und Beschichtung
Privatdoz. Dr. H. S. Leipner	Nanostrukturierung/-analytik, Materialien für erneuerbare Energien
Diplomphys. F. Syrowatka	Mikroskopie, Vakuumtechnik, Reinstgase
Diplomphys. S. Schlenker	Reinraumtechnik

Drittmittelfinanzen

Aufstellung von Drittmittelprojekten der Martin-Luther-Universität, die insbesondere den Reinraumtrakt des Nanotechnikums Weinberg nutzen

Förderer	Kurzname	Laufzeit	Gesamtbetrag in €	Projektleiter
BMBF	SiGeTE	01.09.2009–28.02.2013	552.000	H. S. Leipner
BMBF	ZIK Sili Nano	01.10.2009–30.09.2014	6.250.000	J. Schilling, S. Schweizer
EU	IFOX	01.12.2010-30.11.2014	955.820	G. Schmidt
BMBF	Infravolt	01.04.2011–31.03.2014	509.900	R. Wehrspohn
EU	HINTS	01.06.2011–31.05.2014	338.400	G. Schmidt
DFG	SFB 762 TP B11	01.01.2012–31.12.2015	498.000	G. Schmidt
DFG	SFB 762 TP B9	01.01.2012–31.12.2015	454.000	G. Schmidt
BMBF	Struktursolar	01.01.2012–31.12.2014	1.036.770	R. Scheer R. Wehrspohn G. Schmidt
LSA/EU	NanoWerk	01.07.2012–31.12.2014	351.000	R. Neubert H. S. Leipner

Industrieprojekte

Titel	Laufzeit	Gesamtbetrag in €	Projektleiter
Entwicklung von neuen Faser- kompositmaterialien für den Ein- satz bei Ultraschallsensoren	03.05.2010–30.04.2013	194.100	H. S. Leipner
Optimierung von multikristalli- nem Silicium	01.08.2011–31.07.2013	12.500	H. S. Leipner
Prozessierung von GaN	01.11.2010–31.12.2013	46.556	H. S. Leipner

Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg

Reinraumbereich

Reinraumtrakt: 200 m² Reinraum der Klasse 100, 410 m² Reinraum der Klasse 10000, 10 m² der Klasse 10

Im Reinraumtrakt des Nanotechnikums Weinberg, der gemeinsam von verschiedenen Arbeitsgruppen der **Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg** sowie vom **Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik**, dem **Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle** und dem **Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik** genutzt wird, werden Geräte für sämtliche zur Mikro- und Nanostrukturierung notwendigen Prozesse zusammengeführt und von den beteiligten Arbeitsgruppen gemeinschaftlich genutzt. Die für das jeweilige Gerät verantwortlichen Gruppe bzw. Eigentümer ist in der folgenden Übersicht in eckigen Klammern angegeben, deren Leiter für eine eventuelle Nutzung angesprochen werden muss. Darüber hinaus werden über das IZM alle für das Betreiben dieser Geräte notwendigen Einrichtungen zur Klimatisierung sowie zur Prozessmediumver- und -entsorgung (Reinstwasseranlage, Gasversorgungs- und warnanlage, Abluft und Abgasreinigungsanlage, Klimaanlage) betreut.

Lithographie

- JEOL JBX 6300FS (Bj. 2008) [MPI für Mikrostrukturphysik]
elektrostatischer Elektronenstrahlbelichter mit Feldemissionskathode und laserinterferometrisch kontrolliertem Probenstisch sowie elektrostatischem Ablenksystem, Primärstrahlenergie: 100 keV, 8"-Wafer mit Schreibfeld bis zu 6", Driftstabilität (nm/h) → 0, kleinste Strukturgröße 5 nm, Field stitching accuracy 14 nm, Overlay accuracy 8 nm
- Raith PIONEER (Bj. 2010) [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Elektronenstrahlbelichter mit Feldemissionskathode und laserinterferometrisch kontrolliertem Probenstisch, Primärstrahlenergie: 0.5...30 keV, Strahldurchmesser (Auflösung) ≤ 2.5 nm (≤ 1.6 nm), kleinste Strukturgröße ≤ 20 nm, Field stitching accuracy ≤ 50 nm (mean + 2σ), Overlay accuracy (alignment) ≤ 50 nm (mean + 2σ), Laserstage travel range 50 mm × 50 mm × 25 mm
- SUSS MJB-3 Mask Aligner [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
UV-Belichter mit 365 nm Beleuchtung, Wafergröße max. 3", Auflösung der Belichtung 0.8 μm, Maskalignment: > 0,25 μm
- OBDUCAT Nanoimprinter NIL-2,5" [MPI für Mikrostrukturphysik]
Hotembossing max. 250 °C, 70 bar, max Stempel-Substratgröße 65 mm Durchmesser
- Laserinterferenzlithographie [IZM/MPI für Mikrostrukturphysik]
Herstellung regelmäßiger Nanostrukturen mit Perioden von 150...700 nm, max. Probengröße: 50 mm Durchmesser, Laser: 266 nm, 10 mW

Trockenätzen

- Oxford Plasmalab 100 System [ZIK SiLi-nano]
reaktives Ionenätzen, Plasmaquelle RIE/ICP mit max. 300 W/5000 W, Wafer 4" oder 6", zwei Prozesskammern (F- bzw. Cl-Prozesse)
- Plasmaätzer Diener Nano (Bj. 2007) [IZM]
Ätzen, Aktivieren und Reinigen von Oberflächen für nachfolgende Prozesse, Prozess- und Spülgase: O₂, N₂, Ar, Generator LF 40 kHz mit max. 300 W
- Ionenstrahlätzanlage [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]

für Argonionen, mit Strahlneutralisierung, Substratrotation und -kühlung sowie SIMS-Endpunktdetektion

Beschichtung

Hochvakuumanlagen zur homogenen Beschichtung ganzer Wafer

- Plasma-Laborsystem Roth & Rau PLS 500P (Bj. 1995) [IZM]
*thermischer Verdampfer,
DC-Sputtermagnetron mit 4"-Target zur Metallbeschichtung im HV*
- Sputteranlage „Angerstein“ [IZM]
vier Prozessplätze mit Probenroboter, Substratheizung und inversem Sputterätz zur Substratreinigung, max. Probengröße 4", 6"-Targets (vorhanden Bi₂Te₃, Sb₂Te₃)
- Sputteranlage X320 [IZM]
Prozessplatz für max. 3"-Wafer, vorhandene Targetmaterialien Ni, Fe–Ni-Legierungen, Cu
- Elektronenstrahl-Bedampfungsanlage MSBA400 (Bj. 2006) [IZM]
*6-fach Tiegelverdampfer 6 kW, Verdampfermaterialien: Pt, Au, Cr, Ti, Al
Wafer bis 6", Strahlungsheizung bis 350 °C*
- ALD Beneq TFS 200 [Institut für Physik, AG Mikrostrukturbasiertes Materialdesign]
thermische und plasmagestützte Atomic Layer Deposition zur Abscheidung von ZnO und Al₂O₃, Wafer bis 8"
- UHV-Clustertool [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Spezialanlage für kleinere Proben mit insgesamt 4 UHV-Kammern und Zentralmanipulator zur Kombination verschiedener Materialien mit: gepulster Laserdeposition für komplexe Oxide mit Widerstands- und Laserheizung (TSST); organische Molekularstrahlepitaxie für max. 4 organische Halbleiter mit in-situ-Metallisierung; Magnetronsputterkammer für magnetoelektronische Anwendungen mit insgesamt 9 Magnetrons; Elektronenstrahlverdampfer mit fünf Tiegeln (6 kW) und zwei verschiedenen Aufdampfpositionen für geringe thermische Belastung
- Oxford PECVD Plasmalab 100 [Fraunhofer CSP]
Abscheidung von Siliciumnitrid und -oxid, Wafer bis 8"
- Oxford Flexal-ALD (Bj. 2013) [Fraunhofer CSP]
Atomic Layer Deposition von amorphem Silicium (SiH₄/PH₃-Prozess), Al₂O₃, (Prozesse TMA/H₂O, TMA/O₂-Plasma, TMA/Ozon), Wafer bis 6" quadratisch oder 8" rund

Waferprocessing

- Nassbänke für die RCA-Reinigung von 4", 6" und 8"-Wafern [IZM]
*beheizbare PTFE-Prozessbecken mit Medienumlauf und Partikelfiltration,
Quick-Dump-Rinser zum Spülen mit LF-Endpunktdetektion
Trockenschleudern Semitool SRD 101 für Prozesscarrier*
- Nassbänke mit beheizbaren Quarz- und Kunststoffbecken [IZM]
Ätzen von Wafern bis 6" sowie Quick-Dump-Rinsern mit LF- Endpunktindikation
- Heizplatten und Spincoater WSD-400 [IZM]
*zum Aufbringen homogener Schichten für Photo- bzw. E-Beam-Resists
Spincoater mit Vakuumchucks für Probengrößen von 5×5 mm² bis 3" und max. 8000 rpm*
- Spincoater Laurell WS-400 [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
*zur Schleuderbeschichtung homogener Lackschichten für Photo- bzw. E-Beam-Lithographie,
Vakuumchucks für Probengrößen von 5×5mm² bis 3", max. 8000 U/min*

- 2 Abzüge für Arbeiten mit HF [IZM]
- Heizplatten Gestigkeit PZ14 [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Temperaturbereich bis 350 °C

Inspektion und Kontaktierung

- Veeco Dektak 150 [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
eindimensionales Profilometer mit TV-Kamera, Andruckkraft Stylus: 1...15 mg, Reproduzierbarkeit: 6 Å (σ bei 100 nm Kante), Höhenbereich: 524 μ m, max. Scanlänge: 55 mm
- Zeiss Axiotron [IZM]
lichtmikroskopische Waferinspektion
- Magnetooptische Kerrspektroskopie [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Charakterisierung ferromagnetischer Schichten bei Zimmertemperatur, max. Probengröße: 1,5x1,5 cm², Magnetfeldbereich: \pm 50 mT, max. Winkelauflösung: 0,005°
- Drathbonder tpt HB05 [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
wedge/wedge oder ball/wedge bonding zur Kontaktierung strukturierter Proben

Laborbereich

Elektronenmikroskopie

- STEM VG HB 501 UX (Bj. 1990) [IZM]
analytisches Raster-Transmissionselektronenmikroskop mit kalter Feldemissionskathode, Elektronenenergieverlustspektrometer (Gatan ENFINA 1000) und EDX-Option, Primärstrahlenergie: 100 keV, max. Ortsauflösung: ca. 1 nm (Analytik), EELS-Energieauflösung 0.4 eV (typisch)
- TEM LEO 912 OMEGA (Bj. 2001) [Institut für Physik, AG Werkstoffwissenschaften]
abbildendes Transmissionselektronenmikroskop mit Energiefilter und LaB₆-Kathode, Primärstrahlenergie: 80...120 keV, 2k-Slow Scan CCD-Kamera, Punktauflösung 3.7 Å (TEM-Mode)
- Philips ESEM XL 30 FEG (Bj. 1999) [IZM]
Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode und EDX (EDAX-SiLi-Detektor) zur hochaufgelösten Oberflächenabbildung von Proben auch unter Gasatmosphäre (ESEM-Mode), Primärstrahlenergie: 0,5...30 kV, Druckbereich: Hochvakuum oder 0,3...10 Torr (ESEM), Temperaturbereich: -5...60 °C, Strahldurchmesser bei 30 kV: 2 nm, bei 1 kV: 5 nm
- Rasterelektronenmikroskop JSM 6400 (Bj. 1995) [IZM]
Rasterelektronenmikroskop mit LaB₆-Kathode und Kathodolumineszenzspektrometer und EBIC-Zusatz (Point Electronic) zur mikroskopischen Charakterisierung elektrischer Eigenschaften, Bildverarbeitungssystem DISS4, Kühl-/Heiztisch, Vierpunktmessung

Klassische TEM- und SEM-Präparation für Festkörperproben

[IZM]

- Fadensägen, Ultraschallbohrer, Schleif- und Poliergeräte, Dimpler
- Precision Ion Polishing System Gatan 691
Ar-Ionenätzer
- Gatan Duomill 600

Ar-Ionenätzer, Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff

- Cressington 208 carbon coater
Kohlenstoffbeschichtung
- Cressington 208HR sputter coater
Metallbeschichtung
- Gatan Precision Etching and Coating System PECS (Bj. 2013)
kombiniertes Ätz- und Beschichtungssystem zum Polieren und Freilegen von Oberflächen, Böschungätzverfahren, hochauflösende in-situ-Ionen-Sputterbeschichtung

Optische Charakterisierung

- Lichtmikroskop Leica DM RXE (Bj. 1995) [IZM]
Lichtmikroskop mit TV-Kamera zur Hellfeld-, Dunkelfeld- und Polarisationsmikroskopie in Verbindung mit einem SIS analysis Bildverarbeitungssystem, Extended focal imaging, differentieller Interferenzkontrast
- Ramanmikroskop LabRam Dilor (Bj. 1999) [IZM]
zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität, Dotierung, Verspannung etc. von ramanaktiven Proben, räumliche Auflösung: 1...10 μm , spektrale Auflösung: 2...6 cm^{-1}
- spektrales Ellipsometer J. A. Woollam M-2000V (Bj. 2007) [IZM]
zur Bestimmung von Schichtdicke, Homogenität, Rauigkeit sowie komplexem Brechungsindex von dünnen Einzel- und Multischichten, 370...1000 nm
- Zeiss Auflichtmikroskop Axio Imager [IZM]
Kontrast: HF/DF/DIC, Digitalkameraaufsatz zur Bildaufnahme, Objektive 5 \times /20 \times /100 \times
- Ramanspektrometer Horiba LabRAM HR Evolution VIS-NIR (Bj. 2013) [ZIK SiLi-nano]
Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität, Dotierung, Relaxation etc. von ramanaktiven Proben; Anregungslaser: 532 nm und 633 nm; polarisationsabhängige Messungen; oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Rasterkraftmikroskopie

- Pacific Nanotechnology Nano-R (Bj. 2005) [IZM]
Contact mode, Close Contact mode, Ortsauflösung: 2 nm
- Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3000 [Institut für Physik, AG Werkstoffwiss.]
Contact mode, Close Contact mode sowie Phase Contrast mode zur Unterscheidung der Materialsteifigkeit, conductive AFM mit TUNA-Modul
- DME Nanotechnologie DS95-50 AFM (Bj. 2013) [IZM]
Multimode-AFM (contact mode, close contact modes, phase contrast, STM-mode), Abbildung atomarer Stufen

Elektrische und thermoelektrische Charakterisierung

[IZM]

- Spitzenmessplatz mit Mikromanipulatoren
temperaturabhängige Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeckkoeffizienten im Hochvakuum, Temperaturbereich 10...300 °C, Vierspitzenmethode
- 2 van-der-Pauw-Messplätze
elektrische Leitfähigkeit, Seebeckkoeffizient, Temperatur bis 100 °C

- Hallmessplatz
Halleffektmessungen bei Raumtemperatur

Probenpräparation

- 3 HV-Anlagen B30 HVT Dresden [IZM]
thermische Bedampfung mit Au, Ag, Al, Cr, Ti
- Sputteranlage B30 HVT Dresden [IZM]
zwei Magnetrons für Abscheidung von Si/Ge
- Rein-Werkbänke ISO-Klasse 7 mit Spincoater und Hotplate zur Probenbelackung [IZM]
3 Digestorien, davon 2 für Arbeiten mit Flusssäure
- FEI FIB Versa 3D (Bj. 2013) [ZIK SiLi nano]
Universelles Focussed Ion Beam-Gerät zur Nanopräparation und Inspektion, Schottky-Feldemitter-Kathode 0,2...30 kV, bis 1 nm Auflösung, Hochstromionensäule mit Ga-Ionenquelle, 0,5...30 kV, 7 nm Ionenstrahlaufösung bei 30 kV

Auf den folgenden Seiten sind die Kurzfassungen von ausgewählten Forschungsergebnissen wiedergegeben, die die Ausstattung des Nanotechnikums Weinberg nutzten bzw. in Zusammenarbeit des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften mit verschiedenen Gruppen der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik Halle, des Fraunhofer-Centers für Silizium-Photovoltaik, des Fraunhofer Instituts für Mikromechanik Halle, sowie mit einigen Industriepartnern entstanden sind.

Die rezente und fossile Ostracodenfauna im Sulfatkarstsystem Südkyffhäuser, speziell im Einzugsgebiet der Barbarossahöhle

Anja Adler¹, Dorothee Mertmann¹

¹Institut für Geowissenschaften und Geographie, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle

Die Bestimmung und Darstellung der gefundenen Faunen in den Höhlenlehmen der Barbarossahöhle und in rezenten oberflächlichen Bach-sedimenten am Südkyffhäuser erfolgte in situ mit dem Feldemissions-ESEM (Philips XL 30 FG) des IZM.

Eine weitreichende Sulfatkarstlandschaft, ähnlich der des Südharzes, erstreckt sich am Südrand des Kyffhäusers. Dieses Mittelgebirge erhebt sich als Teil der Hermundurischen Scholle [1] zwischen Goldener und Diamantener Aue. Im Wesentlichen aufgebaut aus permokarbonischen Molasse-sedimenten, tritt am Südrand des Kyffhäusers auch ein mehrere Kilometer langer Ausstrich der Zechsteinschichten auf. Speziell die Einheiten der Werra- und Staßfurt-Folge bestimmen hier die Karstlandschaft. Durchzogen wird das Gebiet von typischen Karstformen, wie Dolinen, Ponoren und Trockentälern. Der Untergrund wird von Höhlen durchsetzt. Die größte und einzige touristisch erschlossene Höhle ist die Barbarossahöhle, die mit etwa 700 m Länge die zweitgrößte Anhydrithöhle der Welt ist. Sie bildete sich als Laughöhle [2], primär jedoch als Schichtgrenzhöhle [3].

Ein komplexes Strömungssystem, das vor allem durch die oberflächliche, störungsgebundene Karstquelle Pfannspring gespeist wird, durchzieht die Höhle von Norden nach Süden. Weitere Zuflüsse in die Höhle sind nachgewiesen, aber nicht genau definiert. Das Paläoströmungssystem kann anhand, zum Teil sehr mächtiger, Höhlenlehmaufschlüsse nachvollzogen werden.

Diese Höhlenlehme sind gekennzeichnet durch eine sehr geringe Korngröße. Eingestreut sind größere Gips- und Anhydritbruchstücke, die als Verbrauch von Höhlenwänden gedeutet werden können. Charakteristisch ist darin das Auftreten von

recht heterogenen Faunenvergesellschaftungen von Ostracoden und Mollusken. Basierend auf der Arbeit von Adler & Mertmann (2012) [4], die bereits das Auftreten und die Faunen an ausgewählten Aufschlüssen und Proben beschreibt, wurden detaillierte Profile in der Barbarossahöhle aufgenommen, ausgewertet und mit rezenten Ostracodenfaunen aus dem Pfannspring verglichen.

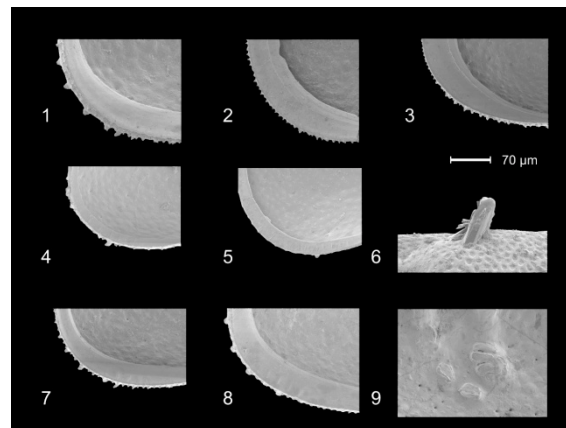


Abb. 1: Detaillierte Aufnahmen des Ventralrandes verschiedener Individuen der Gattung *Ilyocypris* zur Identifizierung der Arten. Fig. 1–3 *Ilyocypris inermis* (Kaufmann 1900), 1 – Detailansicht, posteroventraler, Marginalrippen fehlen, 2 – Detailansicht, posteroventraler, Marginalrippen fehlen, 3 – Detailansicht, posteroventraler, Marginalrippen fehlen. Fig. 4–6 *Ilyocypris lacustris* (Masi 1905), 4 – Detailansicht, posteroventraler, Marginalrippen strichartig, wirr, 5 – Detailansicht, posteroventraler, Marginalrippen strichartig, wirr, 6 – Gipskristallaufwachsung auf LV. Fig. 7–9 *Ilyocypris bradyi* (Sars 1890), 7 – Detailansicht, posteroventraler, 3–5 deutlich erkennbare Marginalrippen, 8 – Detailansicht, posteroventraler, 3–5 deutlich erkennbare Marginalrippen, 9 – RV, intern, zentrale Muskelabdrücke.

Die Bestimmung der Ostracodenarten kann dabei nur mit Hilfe von Detailaufnahmen der verschiedenen Schaleneinheiten erfolgen. Dafür wurden gut

erhaltene Schalenklappen mit Gold und Palladium bedampft. Die Bildaufnahme erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV. Das IZM ermöglichte freundlicherweise die Messungen (Dr. Syrowatka, Privatdoz. Dr. Leipner).

Die fossilen Faunen in den Proben werden im Wesentlichen dominiert durch die Gattung *Ilyocypris*, die typischerweise quellgebundene Vorkommen aufzeigt [5]. Eine genaue Artbestimmung hierbei erfolgt anhand des Auftretens von Marginalrippen am posteroventralen inneren Schalenrand, die für jede Art spezifisch sind [6] (Abb. 1). In den Proben konnten anhand der Aufnahmen somit drei verschiedene Arten der Gattung *Ilyocypris* eindeutig identifiziert werden: *I. bradyi*, *I. lacustris* und *I. inermis*. Weiterhin sind in den Proben mit zwei Arten der Gattung *Candona* (*C. candida* und *C. neglecta*) sowie *Pseudocandona albicans* sehr anpassungsfähige Ostracodenformen enthalten. Weiterhin treten vereinzelt folgende Taxa auf:

Cyclocypris laevis, *Cyclocypris ovum*, *Eucypris* sp., *Prionocypris zenkeri*, *Psychrodromus olivaceus*, *Heterocypris incongruens*, *Heterocypris salina*, *Cypridopsis vidua*, *Cavernocypris subterranean*, *Sarscypridopsis aculeata*, *Potamocypris* cf. *zschokkei*, *Cyprideis torosa*.

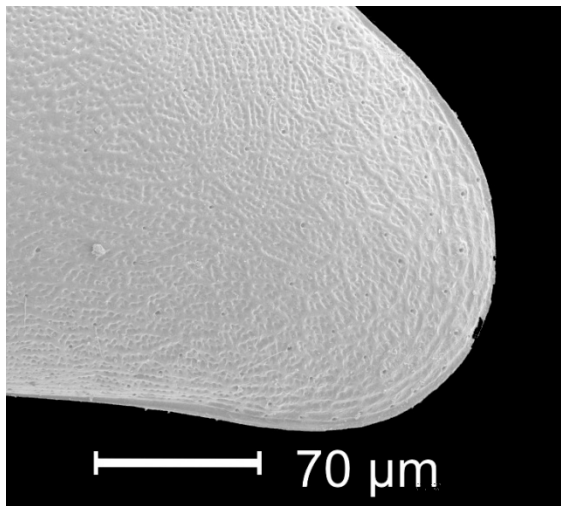


Abb. 2: Charakteristische Schalenkulpturen der Taxa *Potamocypris* cf. *zschokkei*.

Die Art *Potamocypris* cf. *zschokkei* zeigt auf der Außenseite der Schalen eine sehr charakteristische Beschaffenheit der Oberfläche (Abb. 2), die

anhand der Aufnahmen eindeutig bestimmt werden konnte. Palökologisch besonders interessant ist das Taxon *Cyprideis torosa*; anhand ihrer Oberflächenausbildung sind Aussagen zur Salinität möglich.

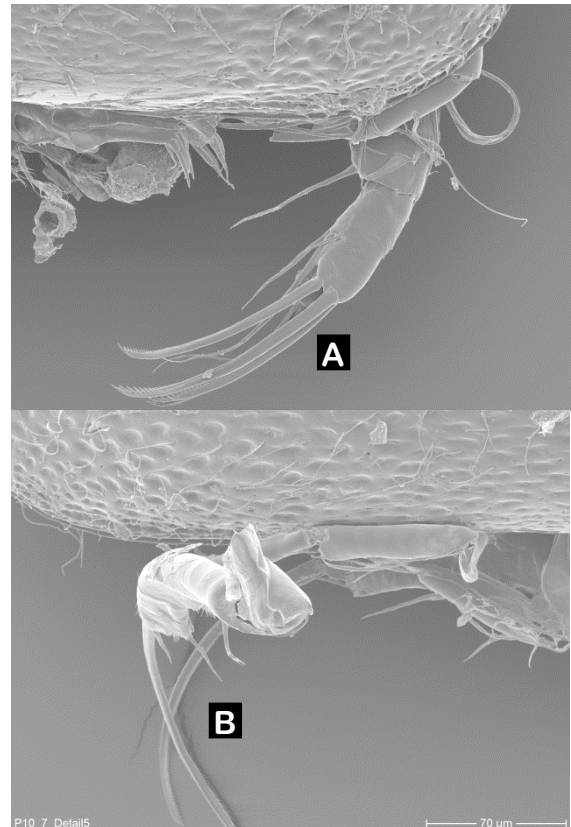


Abb. 3: Bewegungsapparat einer rezenten *Candona candida*. (A) Antenne am Cephalon der Ostracode (B) Gliedmaßenpaare (Thorakopoden), rumpfseitig.

In den rezenten Proben fanden sich in großen Teilen die oben genannten Taxa wieder, doch in verschiedener Gruppierung. Hierbei konnten im Besonderen Weichkörpererhaltungen von *Candona candida* erkannt werden (Abb. 3).

Durch das simultane Auftreten von juvenilen und adulten Ostracoden in den verschiedenen Proben wurde das Höhen-Längen-Verhältnis zur eindeutigen Differenzierung herangezogen. Dabei zeigt sich besonders bei der Gattung *Ilyocypris* eine eindeutige Charakteristik der juvenilen Klappen, die somit separiert werden konnten (Abb. 4).

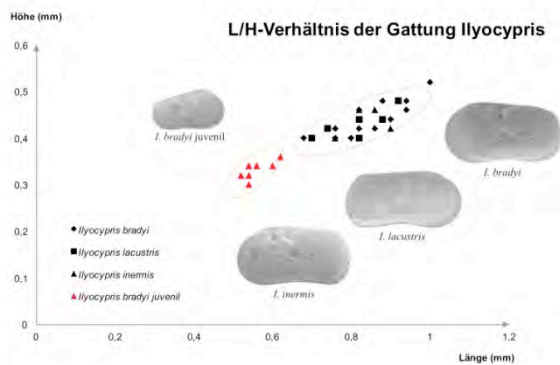


Abb. 4: Darstellung der artspezifischen Längen-Höhen-Verhältnisse innerhalb der Gattung *Ilyocypris*.

Anhand der Untersuchungen konnten einerseits typische Vertreter von quellgebundenen Habitaten, subterranean Gewässern und Oberflächengewässern bestimmt werden. Somit stellen die Vergesellschaftungen Mischfaunen dar, deren genaue Einordnung zu einem bestimmten Habitat nicht erfolgen kann. Vielmehr wurde der oberflächlich lebende Teil der Fauna eingeschwemmt, während andere Taxa durchaus in den Paläogewässern der Barbarossahöhle gesiedelt haben können.

[1] J. Wunderlich: Geowiss. Exkf. u. Mitt. DGG, **7-11**, Berlin, Hannover 2005.

[2] K. Gripp: Jb. der Hamburgischen Wissenschaftlichen Anstalten **XXX**, 6, Beiheft: Mitt. aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut 35, Hamburg 1913.

[3] S. Kempe: EDGG Exkf. u. Veröff. Dt. Ges. f. Geowiss. **235**, 19-29, Berlin, Hannover 2008.

[4] A. Adler, D. Mertmann: Mitt. Verb. dt. Höhlen- und Karstforscher München **58** (2012) 6.

[5] C. Meisch: *Freshwater Ostracoda of Western and Central Europe.- Süßwasserfauna von Mitteleuropa*. Hrsg. J. Schwoerbel, P. Zwick, Bd. 8 Crustacea. 1, H. 3 Ostracoda 2000.

[6] H. Janz: Jahreshefte des Vereins für Naturkunde in Württemberg **138** (1983) 245.

Phengit-Barometrie an Hellglimmern aus ostalpinen Metasiliziklastika im Bereich von Nadernachbachtal und Kelchsautal

Thomas Berberich¹, Helmut Heinisch¹

¹Institut für Geowissenschaften und Geographie, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle

Basierend auf detaillierten Voruntersuchungen wurde die Messung der Hellglimmerchemie aus ostalpinen Metasiliziklastika fortgesetzt [1]. Am Feldemissions-ESEM des IZM (Philips ESEM XL 30 FEG) wurde die Zusammensetzung verschiedener Hellglimmereinzelkörner unterschiedlicher Wachstumsgenerationen in-situ analysiert und dokumentiert.

Die Ostalpen stellen einen strukturell verschuppten Deckenkomplex dar. Sowohl variszische als auch alpidische Genesealter werden vermutet; die Anlage der prägenden Überschiebung wird auf die Kollision von Europa mit der Adriaplatte zurückgeführt. Nach unzeitgemäßer Gliederung TOLLMANNs wird bis heute eine Einteilung des Allochthons in Unter-, Mittel- und Oberostalpin vorgenommen [2]. Die tektonogenetische Differenzierung basiert dabei ausschließlich auf der hypothetischen Deckenpositionierung. Moderne Geländeforschungen der Arbeitsgruppe um Heinisch widerlegen entlang des Kontaktbereiches von Innsbrucker Quarzphyllit zu Nördlicher Grauwackenzone die allgemein gültige Ostalpenhypothese grundsätzlich [3].

Im Bereich zwischen Inntal, Kitzbühel und Gerlos erweisen sich strukturelle Lagerungsinversionen der Decken als erklärungsbedürftig. Zudem wurde das Gefüge der untersuchten Gesteine prograd als auch multipel retrograd in der Grünschieferfazies unter verschieden intensiver spröde-duktilen Verformung verändert. Als Folge dessen erscheint der Deckenkontakt zwischen Innsbrucker Quarzphyllit (bisher Unterostalpin) und Grauwackenzone (bisher Oberostalpin) im Gelände verschleiert. Das absolute Alter dieser Überprägungen ist unklar.

Im Rahmen der geologischen Landesaufnahme der Geologischen Bundesanstalt Wien kristallisiert sich zunehmend eine zeitgemäße Theorie zur Ostalpengenese heraus. Basierend auf die paläogeographische Lage bei der Öffnung des penninischen

Ozeans und die metamorphe Entwicklung bei der alpidischen Gebirgsbildung werden nach Pestal folgende Groseinheiten von N nach S differenziert [4]:

- das Koralmpe-Wölz-Deckensystem als Äquivalent zur Adriaplatte und dem nördlichen Kontinentalrand von Gondwana
- das Penninikum bestehend aus ozeanischer Kruste und Meeresbodenablagerungen zwischen Europa und der Adriaplatte
- das Subpenninikum entsprechend den helvetischen Sedimentationsprodukten am Südrand von Europa.

Die Grauwackenzone wird hierbei dem Tirolisch-Norischen Deckensystem, der Quarzphyllit dem Koralmpe-Wölz-Deckensystem zugeordnet. In diesem Modell werden innerhalb des Koralmpe-Wölz-Deckensystems alpidische, selbstinduzierte Subduktionsprozesse in der Oberkreide postuliert. Der Quarzphyllit stellt in diesem Modell ein Relikt eines bis zu 60 km tief versenkten Extrusionskeils der Unterplatte dar, der bei der finalen Kollision duktil herausgedrückt wurde [4]. Der endgültige isotopengeochemische Nachweis steht aus.

Auf Grundlage dieser Hypothese basiert das Forschungsprojekt. Beprobt wurden Metasiliziklastika entlang einem 8 km langen N-S Profil im Kelchsau- und Niedernbachtal. Es wurde senkrecht zum bisher gültigen Grenzverlauf der ostalpinen Deckenkomplexe angeordnet. Es handelt sich um 8 Probenlokationen aus den Bereichen höher deformierte Grauwackenzone, Grenze und dem Kernbereich Quarzphyllit, sowie 2 Referenzproben aus dem Ziller- und Aschautal, die innerhalb der Grauwackenzone gesammelt wurden. Von den orientierten Proben wurden polierte, Graphit-bedampfte Dünnschliffe für insitu Hellglimmeranalysen angefertigt.

Das IZM ermöglichte freundlicherweise die Messungen (Dr. Syrowatka, Privatdoz. Dr. Leipner).

Die Kristallchemie von Hellglimmern weist eine druck- und temperaturabhängige Elementvariabilität während der metamorphen Blastese auf, die zur geobarometrischen Rekonstruktion angewandt werden kann [5].

Bei ansteigender druckbetonter Regionalmetamorphose wird insbesondere Al^{3+} der Muscovit-Modifikation zu Fe^{2+} und Mg^{2+} bei steigendem Si^{4+} in der Phengitkonfiguration substituiert [6,7]. Dementsprechend darf die Existenz von Phengiten als Indikator einer subduktionszonen-typischen Hochdruckmetamorphose in der abtauchenden Unterplatte gewertet werden [6,7].

Die zu bestimmende Glimmerchemie wurde an der ESEM mit gekoppelter EDX unter 12kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Analysiert wurden ausschließlich die in der Hellglimmerchemie potentiell substituierbaren Elemente Si, Ti, Al, Cr, Mg, Ca, Fe^{2+} , Ba, Na, K und F bei einer Messzeit von 200s pro Messpunkt und einer Rastergröße von $1\mu\text{m}^2$. Entsprechend der quantitativen Korrelation fand eine Gerätekalibrierung an den Mineralstandards Biotit, Sanidin, Benitoit, Almandin, Kaersutit, Obsidian, Olivin, Pyrop, Rhodonit und Wollastonit statt. Die Röntgenspektren wurden mit der hauseigenen Auswertesoftware in einem Zwischenschritt als Oxyd-Prozente umgerechnet. Für die Darstellung der Resultate im Phengit-Barometer wurden die Ergebnisse auf Basis von 22 beteiligten O-Atomen in der Kristallstruktur von Hellglimmer in pfu konvertiert.

Je Probe wurden 3 repräsentative Ausschnitte mit insgesamt ca. 20 Messspots angesteuert. Neben detritischen Hellglimmern wurden vorwiegend jung gesprossene Glimmer auf der jüngsten Schieferungsebene (Cleavage-Mica) und Glimmer innerhalb älterer Foliationen (Microlithon-Mica) gemessen.

Die Phengit-Barometrie der untersuchten metasiliklastischen Proben von Quarzphyllit und Grauwackenzone offenbart eine mäßige Variabilität innerhalb des N-S-Profiles. Die Al-Gehalte der Hellglimmer streuen zwischen 4-5,1 pfu, während die Si-Gehalte von 6,4-6,98 pfu divergieren. Innerhalb

der Proben sind die Streuungen äußerst gering, lediglich in der Grauwackenzone-Referenzprobe 99010 aus dem Aschautal zeigen die Detritusglimmer in Übereinstimmung mit [5] eine für Detritusglimmer typisch variable Zusammensetzung.

Damit sind die Hellglimmergehalte deutlich in Richtung des Endglieds Phengit verschoben. Die Streuung verläuft nicht proportional zur Probenlokation. Innerhalb des Quarzphyllits clustern die Proben auffällig mit geringer Abnahme des Phengitgehaltes von S (TB11008) Richtung N (TB11007). Während TB11008 und H12008 nahe der Deckengrenze zum Penninikum keine bevorzugte Clusterung zwischen Detritus-, Cleavage- und Microlithon-Micas aufweist, wird in TB11007 je ein Cluster von Detritus- und Cleavage-Micas und daraus abgeleiteten tendenziell erhöhten Drücken erfasst. Im Grenzbereich zwischen Quarzphyllit und Grauwackenzone spiegelt sich der markante erhöhte Deformationsgrad des Gefüges auch in der Kristallchemie wieder. Ausgehend von TB11006 mit analoger Phengitkomponente wie die Cleavage-Micas von TB11007 steigen die Drücke sukzessive gegen Norden an, vorzugsorientierte Einzelcluster innerhalb der verschiedenen Glimmergenerationen werden nicht mehr erfasst. Teilweise werden in HH12009 und HH12007 fast reine Phengit-Endglieder nachgewiesen, vergleichbar mit Ultra-High-Pressure-Phengiten der Eklogitfazies aus der Sesia-Zone [8].

Die nördlichste Probe innerhalb der Grauwackenzone beweist einen markanten Druckabfall während der letzten retrograden Metamorphose. In Probe TB1081 wurden ebenso wie in der Referenzprobe TB11009b aus dem Subpenninikum die höchsten Muscovitgehalte gemessen, ein subduktionszonentypischer Einfluss druckbetonter Regionalmetamorphose wird hier ausgeschlossen.

Die Hypothese einer intrakontinentalen Subduktionszone zwischen Quarzphyllit und Nördlicher Grauwackenzone kann grundsätzlich nicht von der Hand gewiesen werden. Dennoch zeigt der prograd höher überprägte Quarzphyllit mit größeren Glimmerindividuen im S eine geringere Drucksignatur, möglicherweise ein Indiz einer synformartigen Struktur. Entlang des Deckenkontakts werden die höchsten Phengitgehalte gemessen, die geo-

dynamische Lage auf der subduzierten Unterplatte oder in einem Extrusionskeil ist annehmbar. Der Kern der nördlichen Grauwackenzone zeigt makroskopisch die geringste grünschieferfaziale Überprägung mit den geringsten Korngrößen und kann einer Hochposition innerhalb des Deckenstapels zugeordnet werden.

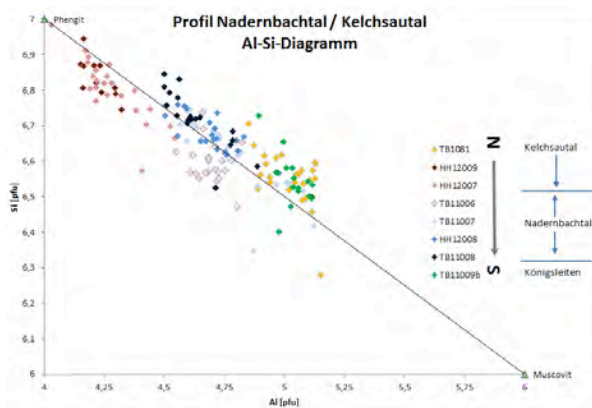


Abb. 1: Si-Al-Diagramm zur Phengit-Barometrie, Endglieder: Mu – Muskovit, Phe – Phengit.

Die Korngröße der Glimmer korreliert nicht zwingend mit der Drucksignatur. Einige der größten Glimmerindividuen werden im S des Quarzphyllits erfasst, wohingegen reine Phengite in Lagen höher deformierter Grauwackenzone mit geringeren Korngrößen erkennbar sind. Die Steuerung der Kornblastese in Hellglimmern primär über thermische Events ist gut vorstellbar. Dabei wird die Hellglimmerchemie älterer Glimmergenerationen komplett überprägt. Eine druckbetonte Überprägung scheint trotz junger Glimmerblastese die Kristallchemie älterer Glimmergenerationen zu konservieren. In diesem Zusammenhang bleibt zu vermuten, dass die prägende Gefügeausbildung wahrscheinlich älter als das potentielle Subduktionsevent ist.

[1] T. Berberich, H. Heinisch: Jahresbericht 2012, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Halle 2013, S. 40.

[2] A. Tollmann: *Ostalpensynthese*. Wien: Deuticke 1963.

[3] H. Heinisch: Bericht 2010 über geologische Aufnahmen im Grenzbereich Nördliche Grauwackenzone/Innsbrucker Quarzphyllit auf Blatt 121 Neukirchen a. G. Jb. Geol. B.-A., 151/1, 123-124, Wien 2012.

[4] G. Pestal *et al.*: Erläuterungen zur geologischen Karte von Salzburg 1:200.000. Wien: Geol. B.-A. 2009.

[5] C. Panwitz: Provenienzanalyse an paläozoischen Metasedimenten der Ostalpen mit Schwerpunkt in der Nördlichen Grauwackenzone: Petrographie, Glimmerchemie, $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ -Datierungen. publ. online, Universitätsbibliothek Halle 2006.

[6] S. W. Bailey: *Reviews in Mineralogy* Vol. 13. Washington: Min. Soc. Am. 1987.

[7] C. V. Guidotti: *Micas, Reviews*. In: *Mineralogy*, Vol. 13, S. W. Bailey (Ed.). Washington: Min. Soc. Am. 1987.

[8] G. Ivaldi *et al.*: *Eur. J. Min.* **13** (2001) 1025.

Entwicklung von neuen Produkten durch Kristallisation

Joachim Ulrich, Sandra Petersen, Julia Seidel, ThiNhat Phuong Nguyen

Thermische Verfahrenstechnik, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

Der Lehrstuhl Thermische Verfahrenstechnik am Zentrum der Ingenieurwissenschaften legt das Hauptaugenmerk auf die Untersuchung der technischen Kristallisation. Jedoch kann die Kristallisation nicht nur genutzt werden um Feststoffe mit einem hohen Reinheitsgrad herzustellen, sondern auch zum Design neuer Produkte. Die Kristallstrukturen im Nano- bzw. Mikrometer-Größenbereich konnten erfolgreich mittels Aufnahmen mit dem Philips XL 30 ESEM FEG am IZM nachgewiesen werden.

1. Kristalline Containersysteme

Der Einsatz von Nano- und Mikrostrukturen, ob im medizinischen oder technischen Bereich, hat in den vergangenen Jahren vermehrt an Bedeutung gewonnen [1]. Auch die Verkapselung kosmetischer bzw. pharmazeutischer Wirkstoffe in Mikrocontainersystemen steht im Blickpunkt der Forschung [2,3]. Die Verwendung von kristallinen Strukturen als Containersysteme, welche Inhalt der hier vorgestellten Arbeit sind, ist bisher jedoch kaum untersucht.

Um die Herstellung kristalliner Container zu untersuchen, wurden hohle Kristalle aus Salicylsäure, einem Stoff, der in Kosmetika verbreitet Einsatz findet, hergestellt. Dabei war es wichtig zu überprüfen, ob die verwendete Modellsubstanz zur Erzeugung hohler Kristalle geeignet ist. In weiteren Versuchen sollen diese Hohlräume z. B. mit kosmetischen Wirkstoffen befüllt werden.

Der Nachweis, inwieweit die erzeugten Salicylsäurekristalle hohl waren, war mit einem optischen Mikroskop (OM) nur schwer möglich, weshalb eine Untersuchung über SEM-Aufnahmen (Abb. 1) durchgeführt wurde. Anhand dieser ist deutlich zu erkennen, dass die Kristallstruktur im Querschnitt Hohlräume enthält. Durch die Kombination aus

SEM und OM kann die Größe der Hohlräume in den Kristallen nachgewiesen und abgeschätzt werden. Daraus lässt sich schließen, dass sowohl die Modellsubstanz als auch das Kristallisationsverfahren geeignet sind, um kristalline Containersysteme herzustellen.

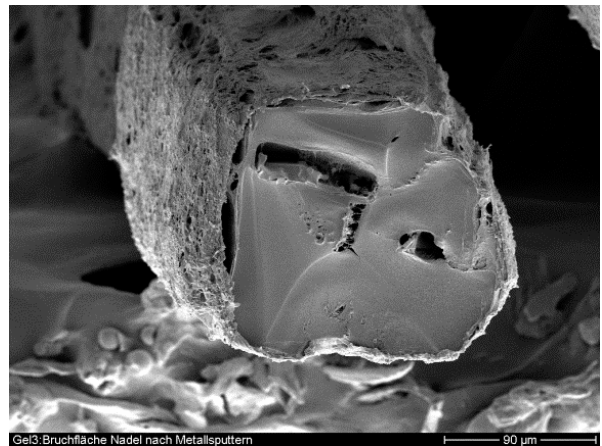


Abb. 1: SEM-Aufnahme des Querschnitts eines Salicylsäurekristalls

2. Schnell auflösende Tabletten, Freeze-Casting

Die Tablette ist aufgrund vieler Vorteile, wie z.B. einfache Handhabung, die am häufigsten genutzte Arzneiform [3,4]. Unter den Tabletten gibt es eine Vielzahl verschiedener Arten, wie die schnell auflösende Tablette. Diese Art von Tablette ist für die pharmazeutische Industrie von großem Interesse, wenn der Wirkstoff sehr schnell freigesetzt werden und somit eine schnelle Wirkung entfalten soll.

Der Prozess des Freeze-Casting kann für die Produktion solcher schnell auflösender Tabletten genutzt werden. Dies ist eine bekannte Kaltdrucktechnologie, welche im großen Umfang genutzt wird, um poröse Materialien, z.B. poröse Grünlinge in der Keramikindustrie, herzustellen [3-5]. Durch das Einfrieren einer wässrigen flüssigen Suspensi-

on der relevanten Substanz kommt es zu einer Erstarrung und einer kalten Verpressung der Suspension. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Sublimieren entfernt und ein poröser fester Körper in der gewünschten Form (je nach vorgelegter Form) entsteht. Dies geschieht ohne die Verwendung äußerer Drücke [6]. Kein hoher Druck und niedrige Temperaturen sind die Vorteile, welche den Prozess des Freeze-Castings zu einer vielversprechenden Technologie für das Tablettieren von druck- und hitzeempfindlichen Substanzen macht, speziell in der pharmazeutischen Industrie [7,8]. Zusätzlich entsteht ein poröser Tablettenkörper, welcher eine hohe Kontaktfläche besitzt und somit die Lösungsgeschwindigkeit des Wirkstoffes erhöht.

Durch die kontrollierte Kristallisation des Wassers zu Eis können die Poren in der Tablette gesteuert werden. Demzufolge muss das Auflösungsverhalten und die Bruchfestigkeit der Tablette ebenfalls untersucht und kontrolliert werden. In den aktuellen Forschungen wird die Herstellung poröser und somit schnell auflösender Paracetamoltabletten untersucht. Um sowohl die Struktur der Poren als auch Verbindungskanäle der Feststoffpartikel zu sehen, wurden SEM Aufnahmen benötigt. Die Abbildungen 2a und b zeigen ein Beispiel der Porenstruktur und Partikelverbindungen in einer durch Freeze-Casting hergestellten Tablette. In Abbildung 2a sind die nadelförmigen und kanalartigen Poren, welche ein negatives Abbild der Eiskristalle darstellen, sehr gut zu erkennen. Es ist bekannt, dass diese Porenstruktur durch ein schnelles gerichtetes Wachstum der Eiskristalle entsteht. Darüber hinaus kann man in der Abbildung 2b erkennen, dass die Paracetamolpartikel (die großen Kristalle) durch den „Klebstoff“ Stärke (hier eingesetzt als Bindemittel) zusammengehalten werden. Durch diese Verbindungen wird die Porenstruktur gebildet, während dessen die Bruchfestigkeit der Tablette den Standards einer konventionell verpressten Tabletten entspricht. Mittels Freeze-Casting können Paracetamoltabletten mit einer Porosität bis zu 60%, einer Auflöszeit unter 3 Minuten und einer Bruchfestigkeit von über 1 N/mm² hergestellt werden. Die Daten sind besser als in konventionell hergestellten (kommerziell erhältlichen) Tabletten.

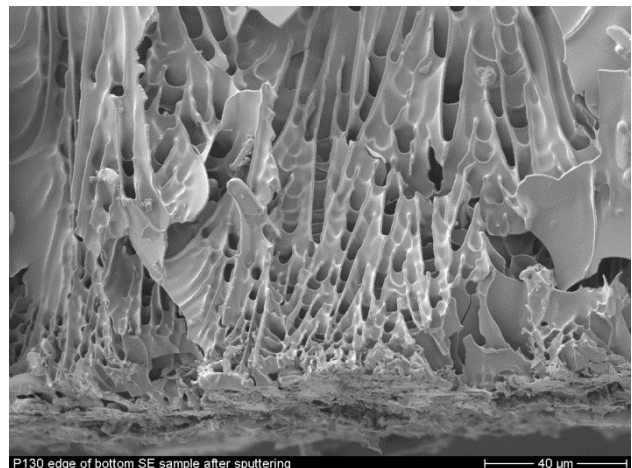


Abb. 2a: Porenstruktur im Inneren einer Paracetamoltablette (Stärke als Bindemittel)

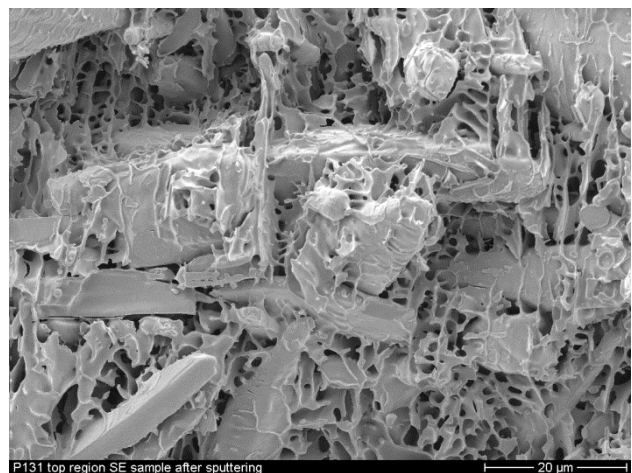


Abb. 2b: Verbindungen zwischen den Feststoffpartikeln des Paracetamols (Stärke und Zucker eingesetzt).

- [1] M. D. Eddleston, W. Jones: *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 365.
- [2] A. Schuster, T. Stelzer, S. Petersen, J. Ulrich: *Chem. Eng. Technol.* **33** (2010) 787.
- [3] J. Ulrich, A. Schuster, T. Stelzer: *J. Cryst. Growth* **362** (2013) 235.
- [4] T. S. Deville: *Adv. Eng. Mater.* **10** (2008) 3, 155.
- [5] D. Donchev: *Dissertation MLU* 2005.
- [6] W. L. Li, K. Lu, J.Y. Walz: *Int. Mater. Rev.* **57** (2012) 1, 37.
- [7] P. T. N. Nguyen, J. Ulrich: in *BIWIC 2013*, University of Southern Denmark, (2013) 144.
- [8] S. Petersen, A. Abouzeid, P. T. N. Nguyen, K. Wendt, J. Ulrich: *Trends Heat Mass Transfer* **13** (2013) 97.

Mikroskopische Untersuchung von neuartigen 0–3-Kompositkondensatoren zur Energiespeicherung

Jens Glenneberg¹, Alexandra Buchsteiner¹, Thomas Großmann², Claudia Ehrhardt², Stefan G. Ebbinghaus², Martin Diestelhorst³, Sebastian Lemm³, Gerald Wagner⁴, Hartmut S. Leipner¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

²Institut für Chemie, AG Festkörperchemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

³Institut für Physik, AG Physik ferroischer Materialien, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

⁴Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft, Universität Leipzig, 04275 Leipzig

Dünnschichtkondensatoren mit hohen Energiedichten stellen eine gute Möglichkeit dar, kurzfristig Energie zu speichern und eventuelle Schwankungen im Stromnetz abzufangen. Im Rahmen des anwendungsorientierten Projekts: „Neue Super-Kondensatoren zur Energiespeicherung“ wurden leistungsfähige 0–3-Kompositkondensatoren entwickelt, die sich durch schnelle Lade- und Entladezyklen, geringe Herstellungskosten sowie lange Lebenszeiten auszeichnen [1].

Das Prinzip unserer Kompositdielektrika besteht darin verschiedene keramische Nanopartikel mit Perowskitstruktur und hoher Permittivität in unterschiedliche organische oder anorganische Matrices einzubetten. Gute Erfolge konnten bereits mit BaTiO₃ (BT) in organischer und anorganischer Matrix erzielt werden.

Hierbei wurden eine schmale Partikelverteilung, homogene Matrixverteilung und –zusammensetzung sowie Phasenreinheit des Dielektrikums nachgewiesen (Abb. 1).

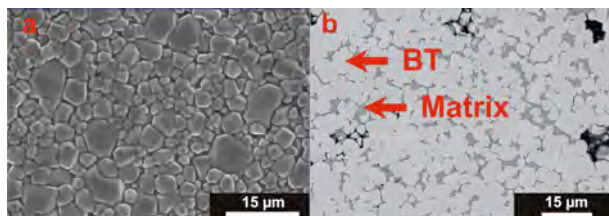


Abb. 1: BSE-Aufnahmen a) Oberfläche einer BaTiO₃ Sol-Gel-Keramik mit 10 Ma-% anorganischer Glasmatrix, b) Gefügedarstellung einer BaTiO₃ Sol-Gel-Keramik mit 15 Ma-% anorganischer Glasmatrix

Um die Energiedichten der hergestellten Kondensatoren zu erhöhen, wurde CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)

anstatt von BT-Partikeln in die Matrix eingebettet. Dieses nicht ferroelektrische Material besitzt großes Potential aufgrund seiner riesigen Permittivität von bis zu 100000. Diese hohen Permittivitäten sind stabil über einen großen Bereich von Frequenzen und Temperaturen, woraus sich ein breites Anwendungsfeld ergibt [2]. Da CCTO ein Halbleiter ist, müssen die einzelnen Partikel perfekt isoliert sein, um die schnelle Entladung des Kondensators zu vermeiden. Um die Isolation der Kristallite zu gewährleisten wurden zunächst anorganische Matrices unterschiedlicher Kompositionen getestet. Exemplarisch hierfür sollen zwei ausgewählte Beispiele gezeigt werden.

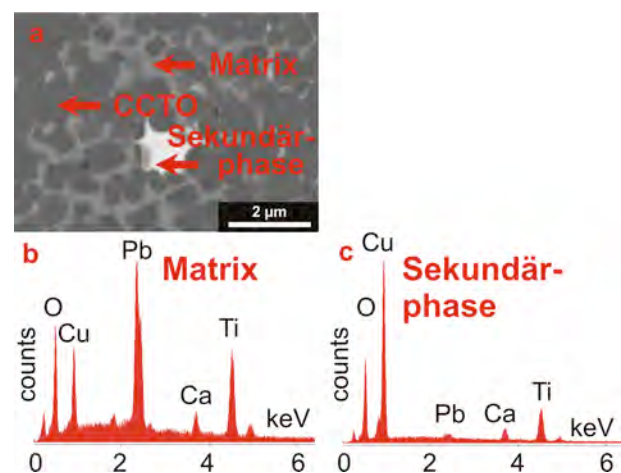


Abb. 2: a) BSE-Aufnahme von CaCu₃Ti₄O₁₂ in PB-Matrix b) EDX-Spektrum der PB-Matrix c) EDX-Spektrum der Sekundärphase (CuO)

Zunächst wurden die Eigenschaften der sog. PB-Matrix, bestehend aus B₂O₃ und PbO untersucht.

Wie in Abb. 2a zu sehen, wurden die einzelnen CCTO-Partikel gut von der Matrix umhüllt. Weiterhin ist zu erkennen, dass neben der CCTO Phase und der PB-Matrix Ausscheidungen einer zweiten Phase vorlagen. Diese wurden mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) als CuO identifiziert (Abb. 2c). Da CuO allerdings ein guter Leiter ist, ist das Matrixmaterial eher ungeeignet, was sich in den zu hohen elektrischen Widerständen von $10^5 - 10^6 \Omega/\text{cm}$ widerspiegelt.

Um das System zu verbessern, wurde dem Matrixsystem zusätzlich SiO_2 beigemischt, wodurch sich eine erhebliche Verbesserung einstellte. So ist aus Abb. 3a deutlich zu erkennen, dass bei gleichbleibend guter Umhüllung der CCTO-Partikel und homogener Matrixzusammensetzung, keine Nebenphase gebildet wurde. Dies wurde wiederum durch EDX-Spektren belegt (Abb. 3b/c).

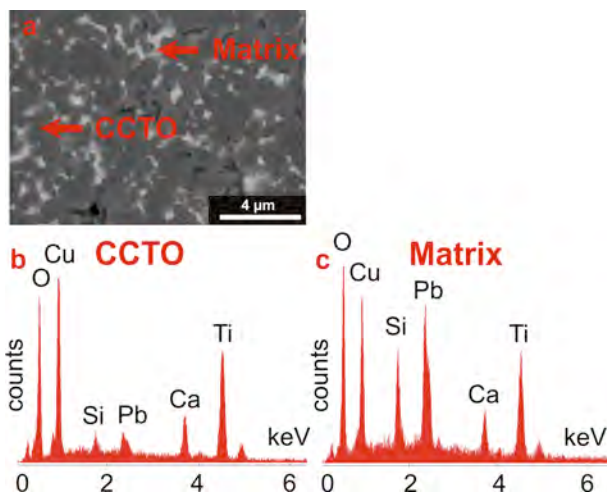


Abb. 3: a) BSE-Aufnahme von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in SPB-Matrix b) EDX-Spektrum CCTO c) EDX-Spektrum der SPB-Matrix

Infolgedessen führten die gute Isolation der Perowskitteilchen und die Phasenreinheit der Probe zu merklich erhöhten elektrischen Widerständen von bis zu $10^{10} \Omega/\text{cm}$. Somit konnte die Effektivität der Kondensatoren drastisch erhöht werden.

Zusammengefasst stellt die SPB-Matrix eine gute Möglichkeit dar, die hohe Leitfähigkeit von CCTO abzufangen, um das Potential des halbleitenden Perowskitteilchens voll auszuschöpfen. Gegenstand weiterer Arbeiten wird der Aufbau eines Multischichtsystems sein. Erste Versuche wurden be-

reits erfolgreich durchgeführt (Abb. 4), wobei die Qualität des Bauteils in Zukunft deutlich verbessert werden soll.

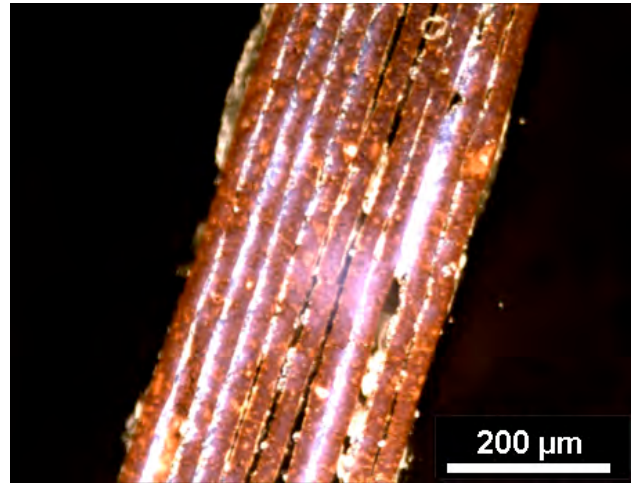


Abb. 4: Lichtmikroskopieaufnahme eines CCTO-Multischichtsystems (braun) mit Silberelektrode (weiß)

[1] Ball P: MRS Bull. **37** (2012) 802-803.

[2] P. Lunkenheimer: Eur. Phys. J. ST **180** (2010) 61

Relevante Veröffentlichungen 2013/2014 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, H.S. Leipner *et al.*: Mater. Sci. Eng. B **178** (2013) 881.
C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, H. S. Leipner *et al.*: J. Mater. Chem. A **2** (2014) 2266.

Überprüfung einer Näherungsformel für die piezoelektrischen Eigenschaften von 1-3-Kompositen

Sabine Kern¹, Hartmut S. Leipner¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

In einem Verbundprojekt wurden 1–3-Komposite für den Einsatz in Ultraschallwandlern untersucht. Analytische Näherungsformeln tragen zum Verständnis solcher Strukturen bei und dienen deren Optimierung. Durch Messungen sowohl der Compositeigenschaften wie auch der Eigenschaften der darin enthaltenen Komponenten konnte eine solche Näherungsformel überprüft werden. Bestehende Abweichungen konnten durch die Betrachtung von geometrischen Einflussfaktoren erklärt werden.

Piezoelektrische 1-3-Komposite bestehen aus piezoelektrischen Stäbchen, welche unter uniaxialer Ausrichtung in eine Polymermatrix eingebettet sind. Es wurden Komposite mit periodisch angeordneten Stäbchen untersucht, hergestellt von dem Projektpartner SONOTEC mittels des dice-and-fill-Verfahrens. Die gleichen Untersuchungen erfolgen an Faserkompositen mit zufällig im Polymer verteilten Fasern (Abb. 1).

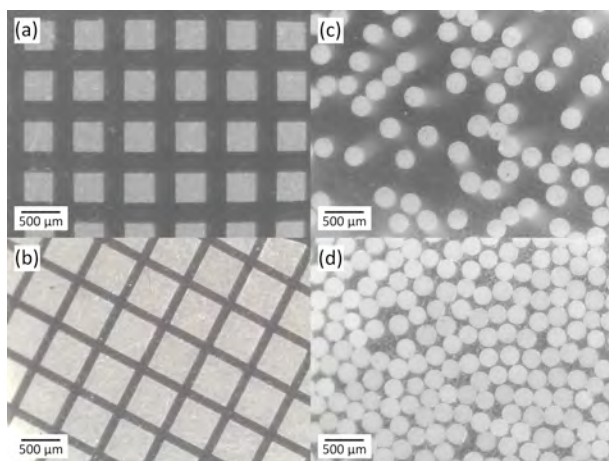


Abb. 1: Lichtmikroskopische Aufnahme von dice-and-fill-Kompositen (a, b) und Faserkompositen (c, d) mit unterschiedlichem Volumengehalt der Stäbchen bzw. Fasern: 35% (a, c) und 65% (b, d).

Beide Typen enthalten dabei die gleiche PZT-Keramik. Die Charakterisierung hinsichtlich des effektiven piezoelektrischen Koeffizienten $d_{33,eff}$ wurde an Kompositen verschiedener Dicke (1,5 mm und 3 mm) und unterschiedlichem Volumenverhältnis von Keramik zu Polymer (35% und 65%) vorgenommen.

Neben der direkten Messung des piezoelektrischen Koeffizienten $d_{33,eff}$ der Composite können diese auch mit Näherungsformeln berechnet werden. Dabei gehen die elastischen Eigenschaften der Stäbchen und des Polymers, deren Volumenverhältnis zueinander sowie der d_{33} der Stäbchen in die Berechnung ein [1]. Für die Überprüfung der Näherungsformel war somit auch die Bestimmung des d_{33} der jeweiligen keramischen Komponente notwendig. Eine eigens zu diesem Zweck weiterentwickelte Methode, bei der die longitudinale piezoelektrische Verrückung dünner Fasern mit Hilfe einer kapazitiven Abstandsmessung bestimmt wird, wurde dazu genutzt [2].

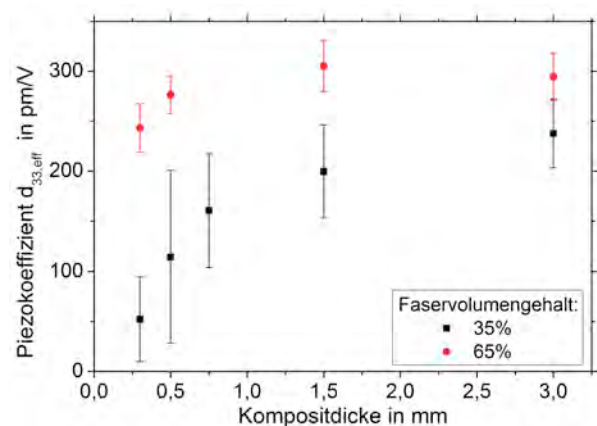


Abb. 2: Effektiver Piezokoeffizient gemessen an Faserkompositen mit Fasern eines Durchmessers von 250 µm in Abhängigkeit der Kompositdicke.

Die Experimente zeigen, dass der $d_{33,eff}$ der Faserkomposite etwa 30 % kleiner als der $d_{33,eff}$ der dice-and-fill-Komposite ist. Dies kann zurückgeführt werden auf die d_{33} der, in den Kompositen enthaltenen, Stäbchen und Fasern, welche sich um den gleichen Betrag unterscheiden. Mit diesen Werten wurde dann der effektive $d_{33,eff}$ der Komposite mittels der Näherungsformel berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen [3].

Eine Übereinstimmung konnte für Faserkomposite mit hohem Faservolumenanteil (65%) und für dice-and-fill-Komposite mit größerer Dicke (3 mm) gefunden werden. Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen $d_{33,eff}$ konnten dahingegen für alle übrigen Komposite festgestellt werden. Prinzipiell können solche Abweichungen erwartet werden, da die Näherungsformel alle geometrischen Eigenschaften der Komposite außer des Faservolumengehalts vernachlässigt.

Zur Klärung von möglichen Faktoren, die die piezoelektrischen Compositeigenschaften beeinflussen, wurden Faserkomposite genauer untersucht. Es zeigte sich, dass umso kleiner das Aspektverhältnis der lateralen Abmessung der Fasern zu der Kompositdicke ist, umso höher ist der Unterschied zwischen den berechneten $d_{33,eff}$ und den tatsächlichen. Die Abbildung 2 zeigt hierzu den gemessenen Piezoeffizienten an Faserkompositen unterschiedlicher Dicke (bei jeweils gleichem Faserdurchmesser). Für kleine Kompositdicken zeigt sich eine sehr deutliche Verringerung des Piezoeffizienten, besonders bei niedrigem Faservolumengehalt.

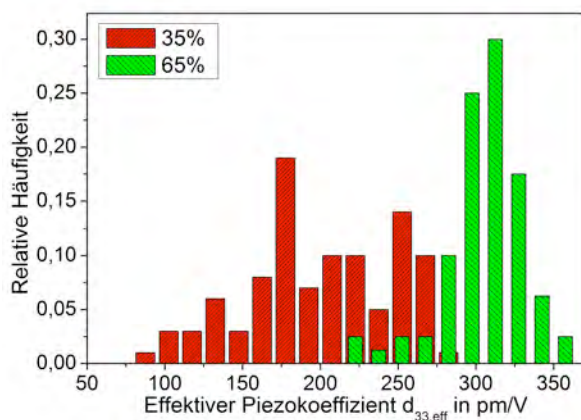


Abb. 3: Häufigkeitsverteilung des lokal gemessenen Piezoeffizienten $d_{33,eff}$ an Faserkompositen einer Dicke von 1,5 mm.

Des Weiteren konnte der lokal variierende Faservolumengehalt in nicht periodischen Kompositen (Abb. 1c) als Faktor für die Abweichung zwischen Näherungsformel und Experiment ausgemacht werden. Da die piezoelektrische Verrückung an Kompositen lokal gemessen wird, erhält man einen lokal variablen Piezoeffizienten (Abb. 3). Diese Varianz ist ebenfalls für niedrige Volumengehalte größer. Dies konnte mit Modellierungen mittels der Finiten-Elemente-Methode verifiziert und näher beschrieben werden [4].

[1] R. Steinhausen, Charakterisierung und Modellierung piezoelektrischer 1-3-Komposite, Dissertation, MLU Halle, 2002.

[2] C. Pientschke et al., Charakterisierung piezoelektrischer Fasern für den Einsatz in Ultraschallsensoren, IZM Jahresbericht 2011.

[3] C. Pientschke et al., Entwicklung von neuen Faserkompositmaterialien für den Einsatz bei Ultraschallsensoren, Abschlussbericht zum Verbundprojekt „Faserkomposite“, IZM, MLU Halle, 2013.

[4] C. Pientschke et al., Modellierung zur lokalen Messung des Piezoeffizienten d_{33} von 1-3-Kompositen, IZM Jahresbericht 2012.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Verbundprojektes „Faserkomposite“ durchgeführt, gefördert durch die Investitionsbank Sachsen-Anhalt (Förderkennzeichen: 1004/00072). Partner ist die SONOTEC Ultraschallsensorik GmbH Halle.

Relevante Veröffentlichungen 2013 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

C. Pientschke, Numerische Untersuchungen zur Verteilung von Feldgrößen in piezoelektrischen Fasern und inhomogener Dielektrika, Dissertation, MLU Halle, 2013.

C. Pientschke, S. Kern, H. S. Leipner, Simulation of the Locally Measured d_{33} of Piezoelectric 1-3-Composites, Proceedings of the UFFC 2013.

S. Kern, Validation of an Approximation Formula of the Effective $d_{33,eff}$ of Periodic and Non-periodic 1-3 Composites, UFFC 2013, Prag, 23. Juli 2013, Poster.

C. Pientschke, Simulation of the Locally Measured d_{33} of Piezoelectric 1-3-Composites, UFFC 2013, Prag, 24. Juli 2013, Poster.

Bestimmung der anisotropen thermischen Leitfähigkeit an Si/Ge-Übergitterstrukturen

Katrin Bertram¹, Hartmut S. Leipner¹, Alexander Tonkikh², Peter Werner²

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

²Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, 06120 Halle

Die thermische Leitfähigkeit parallel und senkrecht zur Schichtnormale von Si/Ge Übergitterstrukturen wurde mittels 3Ω-Methode in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Übergitterstrukturen auf Halbleiterbasis sind aufgrund ihrer exzellenten elektrischen Materialeigenschaften besonders geeignet, um thermoelektrische Bauelemente herzustellen. Insbesondere Si und Ge zeichnen sich durch ihre relativ hohen Seebeck-Koeffizienten α und elektrischen Leitfähigkeiten σ aus. Durch die Herstellung von Übergitterstrukturen mit Einzelschichtdicken in nm Bereich sind weitere Steigerungen der thermoelektrischen Effektivität zu erwarten. Dabei gilt der thermischen Leitfähigkeit eine besondere Aufmerksamkeit, sowohl im Bereich der theoretischen als auch experimentellen Forschung. Durch eine drastische Reduktion der Wärmeleitfähigkeit κ kann die thermoelektrische Güte $ZT = \sigma \alpha^2 / \kappa T$ wesentlich erhöht werden, wobei T die Temperatur ist. Aus Anwendersicht müssen ZT -Werte von über 1 erreicht werden, um kostengünstige thermoelektrische Bauteile, wie Thermogeneratoren und Peltier-Kühler herzustellen. Die hier vorgestellten Übergitterstrukturen eignen sich aufgrund ihrer nanoskaligen Dimensionen besonders für mikro- und nanoelektronische Anwendungen in den Bereichen Wärmemanagement und Energieumwandlung auf Chips. Silicium als reines Bulkmaterial, besitzt mit einer thermischen Leitfähigkeit von 134 W/(m K) bei $T = 300$ K zu geringe ZT -Werte, um kosteneffektive Bauelemente daraus herzustellen. Eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit in den Bereich unterhalb von 10 W/(m K) ist daher unablässig. Die wechselnde Schichtabfolge von Silicium und Germanium in Übergitterstrukturen führt durch Streueffekte der wärmetransportierenden Phononen an den Grenzflächen zu dieser gewünschten Reduktion. Weiterhin ist in solchen Strukturen mit einer Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit zu rechnen.

Aufgrund der unterschiedlichen Streumechanismen ist der Anteil senkrecht zur Schichtnormale κ_{cp} (cross-plane) wesentlich geringer als der Anteil parallel zur Schichtnormale κ_{ip} (in-plane). Zur Bestimmung der beiden Wärmeleitfähigkeiten ist die 3Ω Methode verwendet wurden. Im Folgenden soll die Messmethode und ihre Anforderungen kurz beschrieben werden. Zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von elektrisch leitenden dünnen Schichten ist es unabdingbar eine Referenzprobe mit gleichen Materialeigenschaften und Kontaktgeometrien zu verwenden. Auf beide Proben wird eine elektrisch isolierende Schicht abgeschieden. Auf die Isolationsschicht wird ein Bolometerstreifen mittels Lithographie hergestellt. An die beiden äußeren Kontakte des Bolometerstreifens wird ein sinusförmiger Wechselstrom mit der Frequenz Ω angelegt, die beiden inneren Kontakte messen den Spannungsabfall $U = U(\Omega, 3\Omega)$. Dabei ist der 3Ω-Anteil im Messsignal proportional zur Temperaturänderung ΔT im Bolometerstreifen. Die Messung von ΔT ist dabei frequenzabhängig. Der Bolometer dient somit gleichzeitig als Heizer und Temperatursensor. Die Temperaturänderung wird jedoch von der gesamten Probe (Substrat, Pufferschicht, Dünnschicht, Isolationsschicht, Bolometerstreifen) hervorgerufen. Durch Differenzbildung beider Messsignale erhält man den Beitrag der dünnen Schicht zur Temperaturerhöhung ΔT_f . Ist die Breite des Bolometerstreifens $2b$ sehr viel größer, als Schichtdicke d_f kann von einer eindimensionalen Wärmeleitung (senkrecht zur Oberfläche) ausgegangen werden. Die Wärmeleitfähigkeit berechnet sich dann nach

$$\Delta T_f = \frac{P_l d_f}{2b \kappa_{1D}}$$

Dabei ist P_l die Heizleistung pro Länge ist, und κ_{1D} die eindimensionale Wärmeleitfähigkeit [1]. Zur Bestimmung der Anisotropie bezüglich der Wärme-

leitfähigkeit ist es notwendig, mindestens zwei verschiedenen breite Bolometerstreifen zu vermessen. Damit wird die Ausbreitung der thermischen Welle als zwei-dimensional betrachtet. Aus der gemessenen Temperaturänderung ΔT_f kann mittels iterativer Lösung der exakte Wert für die cross-plane κ_{cp} und in-plane κ_{ip} Wärmeleitfähigkeit angegeben werden.

$$\Delta T_f = \frac{P_l d_f}{2b \kappa_{cp}} C S$$

$$C = 1 - \kappa_{ip} \cdot \kappa_{cp} / \kappa_s^2$$

$$S = 2 / \pi \int_0^\infty \frac{\sin^2 \alpha}{\alpha^3} \cdot \frac{\text{Tanh}(\alpha \cdot \beta_f)}{(1 + \sqrt{\kappa_{cp} \cdot \kappa_{ip} / \kappa_s} \cdot \text{Tanh}(\alpha \cdot \beta_f)) \cdot \beta_f} d\alpha$$

$$\beta_f = \sqrt{\kappa_{ip} / \kappa_{cp}} \cdot d_s / b$$

Hierbei ist C das Kontrastverhältnis der thermischen Leitfähigkeiten der dünnen Schicht κ_{ip} , κ_{cp} und des Substrates κ_s . β_f spiegelt die Wärmespreizung in der dünnen Schicht wieder und bestimmt maßgeblich den Parameter S [2].

Die zu untersuchenden Proben wurden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt. Als Substrate wurden (111) orientierte Si-Wafer verwendet. Die Herstellung der Isolationsschicht und der Bolometerstreifen erfolgte am IZM Halle. Ausgewählte Proben wurden daraufhin hinsichtlich ihrer thermischen Leitfähigkeiten vermessen. Tabelle 1 zeigt die wesentlichen Probenparameter.

Tabelle 1: Detaillierte Beschreibung der untersuchten Proben. Alle Proben wurden mittels MBE auf (111) Silicium-Substrat hergestellt. Übergitterstrukturproben (SL) haben eine konstante Einzelschichtdicke d_{Si} bzw. d_{Ge} . Weiterhin sind angegeben die Periodenlänge $L = d_{Si} + d_{Ge}$, die Anzahl der Perioden N , die Gesamtschichtdicke d_f und der mittlere Germaniumgehalt der dünnen Schicht.

Probe	d_{Si} (nm)	d_{Ge} (nm)	L (nm)	N	d_f (nm)	%-Ge Gehalt
SL 1	3.3	0.2	3.5	171	600	1.7
SL 2	12.0	1.6	13.6	39	600	3.5

Abbildung 1 zeigt die gemessenen thermischen Leitfähigkeiten der zwei verschiedenen Übergit-

terstruktur-Proben. Die Probe SL 1 besitzt sowohl eine niedrigere cross-plane, als auch in-plane Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Probe SL 2, wobei der Unterschied in der cross-plane Richtung wesentlich größer ist. Als bestimmende Schichtparameter bezüglich der Wärmeleitfähigkeit kommen zum einen der Germaniumgehalt in der gesamten Schicht, als auch die Anzahl an Perioden in Betracht, da beide Proben dieselbe Schichtdicke (600 nm) besitzen. Der Unterschied im Germaniumgehalt ist jedoch nicht groß genug, um den Unterschied in den Wärmeleitfähigkeiten zu begründen. Der hier bestimmende Faktor ist demnach die höhere Anzahl an Perioden von 171 bei Probe SL 1 im Vergleich zu 39 Perioden bei Probe SL 2. Mit höherer Anzahl an Perioden erhöht sich die Anzahl der Grenzflächen, an denen eine effektive Streuung der Phononen stattfinden kann.

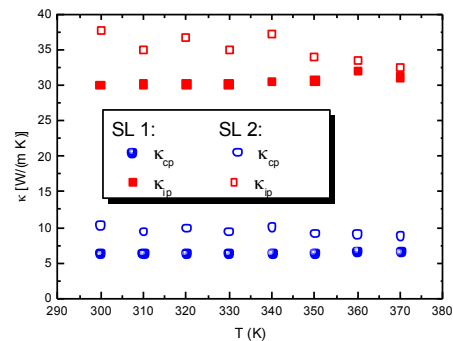


Abb. 1: In-plane- und cross-plane-Wärmeleitfähigkeit der Übergitterstrukturproben (SL) gemäß Probenbeschreibung in Tabelle 1.

[1] A. Jaquot *et al.*: J. Electronic Mat. **39** (2010) 1621.

[2] T. Borca-Tasciuc, A.R. Kumar, . Chen, Rev. Sci. Instrum. **72** (2001) 2139.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts SiGe-TE durchgeführt. Partner sind das MPI Halle, das Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik Halle, das IOM in Leipzig, die BTU Cottbus und das IHP Frankfurt/ Oder.

Relevante Veröffentlichungen 2013 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

Thermal conductivity of Si-Ge-based nanostructures. K. Bertram, B. Fuhrmann, N. Geyer, A. Tonkikh, N. Wollschläger, P. Werner, H. S. Leipner MRS Spring meeting San Francisco. 2013-04-02.

Silicon nanostructures for thermoelectric applications. H. S. Leipner, P. Werner, N. Geyer, K. Bertram, M. Trutschel, B. Fuhrmann, A. Tonkikh MRS Spring meeting San Francisco. 2013-04-02.

Pseudomorphic GeSn/Ge(001) Thin Epitaxial Films

Alexander A. Tonkikh^{1,3}, Christian Eisenschmidt², Vadim G. Talalaev^{1,3}, Nikolay D. Zakharov³, Joerg Schilling¹, Georg Schmidt², Hartmut S. Leipner⁴, Peter Werner³

¹ZIK SiLi-nano, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Karl-Freiherr-von-Fritsch-Str. 3, D-06120, Halle(Saale)

²Institute of Physics, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3 D-01620, Halle(Saale)

³Max Planck Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2 D-06120, Halle(Saale)

⁴Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle(Saale)

A study of structural properties of compressively strained GeSn/Ge(001) thin films grown by molecular beam epitaxy is reported.

The efficient use of energy resources becomes one of the most important subjects in view of sustainable development of human community [1]. A particular problem is related to the increased production of waste heat. Specifically, this problem is important for Si-based electronics, where heat generation becomes one of the limiting factors of CMOS scaling [2]. Thermal energy recuperation to electricity could be achieved by thermoelectric converters. Due to a number of benefits such as cost efficiency and the environmental impact, Si-based thermoelectrics may find a considerable attention. The efficiency of Si-based thermoelectric devices could be improved applying a layered structure, which may decrease in the thermal conductivity. For instance, Ge/Si multilayers may result in a drop of thermal conductivity by a factor of 100 in comparison to bulk Si [5]. Furthermore, even a higher drop in thermal conductivity is expected, if Ge is replaced with Sn due to a higher Sn/Si mass ratio.

Owing to a low solubility of Sn in Si (< 0.1 at.%) and a high lattice mismatch the creation of Si/Sn multilayers is a challenging task. The situation with the solubility and lattice mismatch is less dramatic in the GeSn system. Thereby, this GeSn system can serve as a bridge between a well-studied SiGe system and a SiSn system. The substrate-stabilized metastable GeSn/Ge(001) films could be synthesized under non-equilibrium conditions using molecular beam epitaxy (MBE).

The experiments were carried out on a Ge/GeSn/Ge heterostructure grown by MBE on

undoped Ge(001) substrates using a setup SIVA-45 by RIBER. Ge and Sn were evaporated using an electron beam evaporator and an effusion cell, respectively. The deposition rates were 20 pm/s and 2.9 pm/s for Ge and Sn, respectively. The samples under investigation consist of a 5-20 nm thick GeSn layer sandwiched between a 50 nm thick Ge buffer layer and a 50 nm thick Ge capping layer. The samples were grown using modulations of the growth temperature. The buffer and the capping layers were grown at the temperature of 450 °C, while the GeSn layer was grown at the temperature of 150 °C to reduce Sn segregation. The GeSn layers grown in this way are defect-free and uniform in the composition as confirmed by the structural investigations and discussed below.

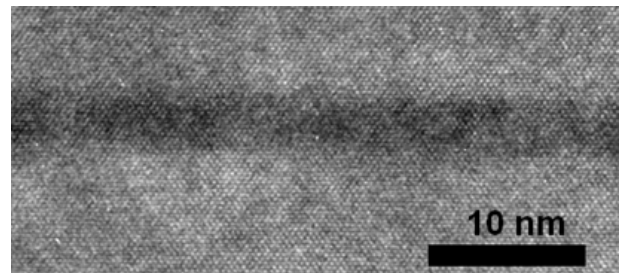


Fig. 1: HR TEM-image of a GeSn/Ge(001) thin film.

The cross-section high resolution transmission electron microscopy (HR TEM, JEM 4010) image of a GeSn/Ge sample is shown in Fig.1. The dark horizontal bar represents the GeSn layer. The thickness of the GeSn layer deduced from this image amounts to 5 nm. Fig.1 reveals sharp hetero-interfaces of the GeSn layer. This GeSn layer was found to be defect-free: no dislocations, stacking faults, or Sn-precipitates were detected by TEM in the sample. The GeSn layer possesses a cubic

crystal structure remaining fully epitaxial atop the Ge-buffered Ge substrate. An evidence of a good crystalline quality of the GeSn layer is revealed applying high resolution X-ray diffraction reciprocal space mapping (HR XRD RSM, Bruker D8). An RSM image of the sample is shown in Fig.2.

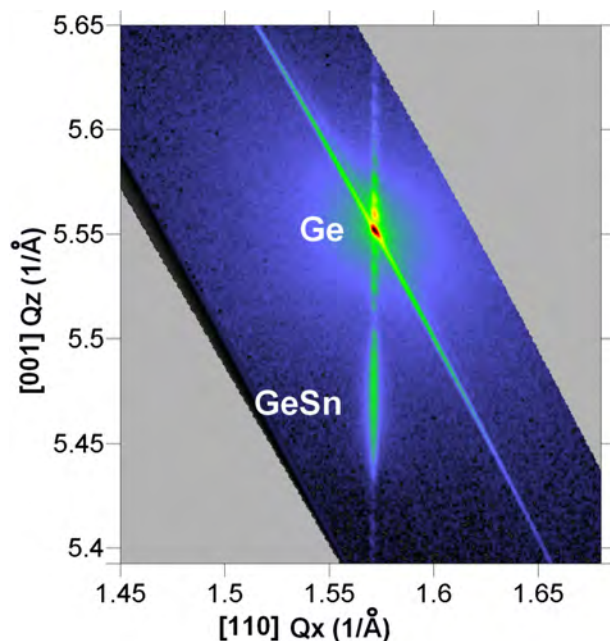


Fig. 2: HRXRD RSM of the GeSn/Ge(001) thin film.

The reciprocal coordinates correspond to the growth direction [001] (Qz) and to the in-plane direction [110] (Qx). The bright spot at the point (1.57; 5.55) is attributed to the Ge substrate. Several additional spots appear as a periodic repetition next to the substrate spot along the Qz direction, but at the same Qx-point. We attribute these peaks to thickness fringes of the Ge capping layer due to a reflection from top and bottom of the layer. In addition to these periodic spots, a broad single band is found at lower Qz numbers. Qualitatively, the increase in the Sn fraction leads to a shift of the GeSn peak away from the substrate peak. Thereby, we attributed this band to the GeSn layer concluding that the GeSn layer is pseudomorphic, since the substrate peak and the GeSn peak are aligned along the Qz-direction. It has been found that the Sn fraction as high as 17.5 at.% can be achieved in such heterostructures without any degradation of its structural properties.

To conclude, metastable pseudomorphic GeSn thin films were successfully grown on Ge(001) substrates applying MBE. Owing to similarities between GeSn and SiSn systems the results of our experiments may offer a direct pathway to the growth of SiSn thin films and multilayers on a Si substrate. In particular, the SiSn epitaxial growth requires temperature modulated epitaxy in order to inhibit Sn segregation (growth at low T), while maintaining a high epitaxial quality (growth at high T). Moreover, the Sn fraction in the SiSn thin layers is to be limited in order to preserve defect-free epitaxy.

- [1] A.M. Omer, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **12** (2008) 2265.
- [2] H. Alam, S. Ramakrishna, *Nano Energy* **2** (2013) 190.
- [3] P. Chen, N.A. Katcho, J.P. Feser, W. Li, M. Glaser, O.G. Schmidt, D.G. Cahill, N. Mingo, A. Rastelli, *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013).

Investigations were carried out in the frame of BMBF-projects WING (Project no. 03x3541) and ZIK SiLi-nano (Project no. 03Z2HN12).

Publications in the frame of the project 2013:

- A. A. Tonkikh, V. G. Talalaev, P. Werner, *Semiconductors* **47** (2013) 1452.
- A. A. Tonkikh, C. Eisenschmidt, V. G. Talalaev, N. D. Zakharov, J. Schilling, G. Schmidt, P. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 032106.

Presentations at conferences 2013:

- A. A. Tonkikh, V. G. Talalaev, J. Schilling, P. Werner: GeSn Alloys: New Group-IV Direct Band Gap Material. Proceedings of XVII Int. Symp. Nanophysics and Nanoelectronics, March 11-15, 2013, Nizhnii Novgorod, p. 613 (oral contribution).
- A. A. Tonkikh, V. G. Talalaev, J. Schilling, P. Werner, GeSn/Ge quantum wells for mid-IR light sources, E-MRS 2013 Spring Meeting Symposium J, Strasbourg, France, May 29, (poster contribution).

Quantitative Bestimmung metallischer Oberflächenverunreinigungen auf schwarzem Silizium

Sylke Meyer², Stefanie Wahl², Martin Otto¹, Christian Hagendorf²

¹Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, Fachgruppe μ MD, Heinrich-Damerow-Straße 4, 06120 Halle.

²Gruppe Diagnostik Solarzellen, Fraunhofer-Center für Silizium Photovoltaik CSP, Otto-Eißfeldt-Str. 12, 06120 Halle.

Schwarzes Silizium (englisch black silicon) ist eine Oberflächenmodifikation des kristallinen Siliciums. Durch nadelförmige Strukturen auf der Oberfläche, wird die Reflexion des Substrates stark verringert. Daher kann mit Solarzellen aus schwarzem Silizium ein größerer Anteil des einfallenden Sonnenlichtes genutzt werden.

Nanostrukturierte Siliziumoberflächen (Abb. 1) können die Lichtabsorption im gesamten Spektralbereich erhöhen und damit die Lichtausbeute von Solarzellen verbessern. Daher ist das sogenannte schwarze Silizium eine wesentlich effizientere Oberfläche als konventionelle Antireflexionsbeschichtungen.

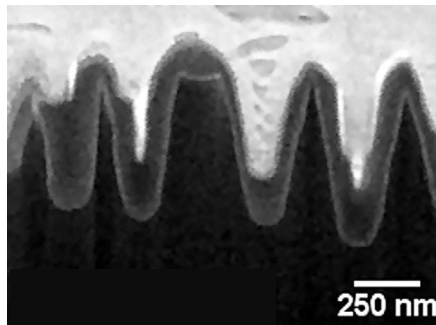


Abb. 1: REM-Aufnahme eines Querschnitts durch eine strukturierte Silizium-Oberfläche: Grau: abgezeichnetes Al_2O_3 .

Allerdings können diese positiven Effekte durch eine erhöhte Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit vermindert werden, welche infolge des Strukturierprozesses auftritt. Hierbei wird nicht nur die Oberfläche stark vergrößert sondern in den oberflächennahen Schichten entstehen zusätzliche Defekte, die auch die Ladungsträgerlebensdauer verringert [1]. Daher ist es wichtig den Prozess zu optimieren und neben einer effizienten Passivie-

rung der strukturierten Oberfläche die Einbringung von Defekten und Verunreinigungen zu verringern.

Eine Methode zur quantitativen und direkten Bestimmung der anorganischen Oberflächenverunreinigungen ist die *surface extraction* (SE)-ICPMS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Hierbei wird die zu analysierende Oberfläche mit einer geeigneten Ätzlösung so behandelt, dass alle anhaftenden Kontaminationen gelöst werden. Die Ätzlösung wird anschließend direkt mittels hoch-auflösender ICP-MS analysiert. Durch die Art und die Konzentration der Säure in der Ätzmischung kann dabei sogar ein schichtabhängiges Ergebnis erhalten werden (Abb. 2). Rein oberflächliche Verunreinigungen werden mit HCl abgelöst, anschließend die SiO_2 -Schicht und die darin enthaltenen Kontaminationen mit HF. Dann erfolgt das Auflösen der oberflächennahen Siliziumschicht (z.B. mit Sägeschäden) durch HF/ HNO_3 . Jede Ätzlösung wird separat mittels ICP-MS analysiert [2].

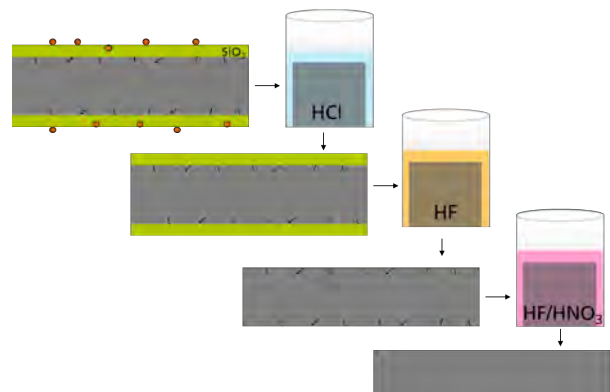


Abb. 2: Schematische Darstellung der sequentiellen, schichtspezifischen Oberflächenextraktion.

Um den Einfluss der Nanostrukturierung auf die chemische Oberflächenreinheit zu bestimmen, wurden Waferoberflächen nach Plasma-Prozessierung mittels SF_6 und O_2 bei verschiedenen Parametern (Druck, Zeit) per SE-ICPMS analysiert. Wie in Abb. 3 gezeigt, ist im Vergleich zum polierten Wafer (Probe A, Referenz) der Metallgehalt auf den strukturierten Wafers deutlich erhöht. Für viele Elemente wird dabei mit zunehmender Tiefe der Struktur ein Anstieg der Oberflächenkonzentration beobachtet (Wafer B: flache Struktur, Wafer C: mittlere Struktur, Wafer C: tiefe Struktur). Ein Wafer der nur mit SF_6 (ohne O_2) abgedünnt wurde und keine Nanostrukturierung aufweist (Wafer E) zeigt für fast alle Elemente die höchste Konzentration auf.

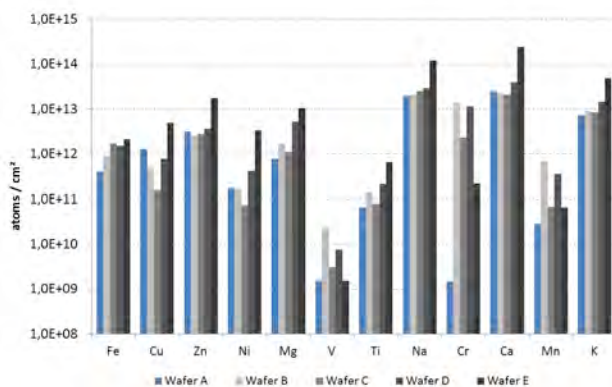


Abb. 3: Mit SE-ICPMS bestimmte Metallgehalte auf unterschiedlich prozessierten Waferoberflächen (Beschreibung der Proben siehe Text)

Aus der schichtabhängigen Analyse kann man am Beispiel des sehr mobilen Elementes Kupfer den Einfluss der thermischen Behandlung erkennen.

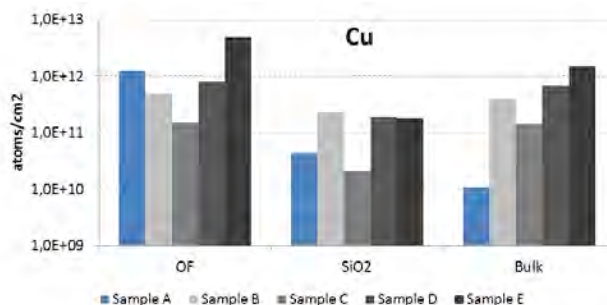


Abb. 4: Mit SE-ICPMS bestimmte Kupfergehalte in verschiedenen Oberflächenschichten (Beschreibung der Proben siehe Text).

Prozessschritte bei 350 und 500°C bewirken eine schnelle Diffusion von oberflächlichem Kupfer in das Volumenmaterial. Während sich der Kupfergehalt auf der Oberfläche und innerhalb der Oxidschicht der strukturierten Wafer kaum von der Referenzprobe (Wafer A) unterscheidet, ist die Zunahme des Kupfergehaltes im Si-Volumen sehr deutlich (Abb. 4).

Die Ergebnisse zeigen, dass die für die Nanostrukturierung jeweils verwendeten Prozessparameter einen signifikanten Einfluss auf die chemische Reinheit der Waferoberflächen haben und dass diese mittels SE-ICPMS-Analysen quantitativ bestimmt werden können.

In ähnlicher Weise konnte mittels ICP-MS nanostrukturiertes Silizium untersucht werden, welches mit der alternativen Methode des *metal-assisted chemical etching* (MaCE) erzeugt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass der nanostrukturierte Anteil des Siliziums nach der MaCE-Behandlung eine wesentlich höhere Reinheit vor allem bezüglich der Kontamination mit Übergangsmetallen aufweist. Somit hat dieses Verfahren das Potential zum alternativen Veredlungsprozess für die Photovoltaik: Verunreinigtes *metallurgical grade* Silizium kann zu *solar grade* Silizium aufgereinigt und damit die Kosten der Solarzellherstellung reduzieren werden [3].

- [1] M. Otto, M. Kroll, T. Käsebier, R. Salzer, A. Tünnermann, R.B. Wehrspohn: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 191603.
 [2] Meißner, D.; Meyer, S.; Anspach, O., Enrichment of metal ions in virgin Si-surfaces, Energy Procedia **27** (2012) 27 – 32.

Relevante Veröffentlichungen 2013 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

- [3] X. Li, Y. Xiao, J. H. Bang, D. Lausch, S. Meyer, P.-T. Miclea, J.-Y. Jung, S. L. Schweizer, J.-H. Lee, R. B. Wehrspohn, Upgraded Silicon Nanowires by Metal-Assisted Etching of Metallurgical Silicon: A New route to Nanostructured Solar-Grade Silicon, Adv. Mater. **25** (23), (2013) 3187–3191.

Quantifizierung und elektrische Evaluierung von Versetzungsstrukturen in multikristallinem Silicium

Daniel Oriwol^{1,2,3}, Lamine Sylla², Winfried Seifert³, Martin Kittler³, Hartmut S. Leipner¹

¹ Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

² SolarWorld Innovations GmbH, Freiberg

³ Joint Lab IHP/BTU Cottbus-Senftenberg

Versetzungscluster in multikristallinem Silicium aus der Blockkristallisation bestehen aus Subkorn Grenzen, welche sich im Kristallisationsprozess an der Phasenfront bilden. Diese Subkorn Grenzen stellen die hauptsächlichen Kristalldefekte dar, welche den Solarzellenwirkungsgrad mindern. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass eine hohe Versetzungsdichte für eine elektrische Aktivierung eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung ist.

Multikristallines Silizium aus der gerichteten Blockkristallisation ist durch verschiedene Kristalldefekte geprägt. Insbesondere sog. Versetzungscluster zeigen in der Solarzelle eine hohe elektrische Rekombinationsaktivität. Diese Cluster sind aus einem Netzwerk aus Subkorn Grenzen aufgebaut, welches aus der Restrukturierung von Versetzungen resultiert [1]. Dieser Prozess findet vor allem während der Kristallisation nahe der Phasengrenze statt, wie es auch bei anderen Materialien beobachtet wurde [2, 3]. WB-XRT-Untersuchungen ergaben, dass dabei Subkörner entstehen, die sich durch eine Verkippung der Kristallorientierung auszeichnen. Diese Verkippung stellt hauptsächlich eine Rotation der Kristallorientierung um eine Achse parallel zur Wachstumsrichtung dar. Aus dem Betrag der Verkippung zwischen den Subkörnern (zwischen $0,07^\circ$ und $0,8^\circ$) ergeben sich Versetzungsabstände zwischen 30 und 300 nm [1].

Für die Quantifizierung und elektrische Evaluierung der Versetzungsstrukturen wurden multikristalline Si-Wafer aus der industriellen Fertigung untersucht. TEM-Aufnahmen wurden am Jeol 4000 FX des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle erstellt. EBIC-Messungen wurden am Joint Lab IHP / BUT in Cottbus durchgeführt.

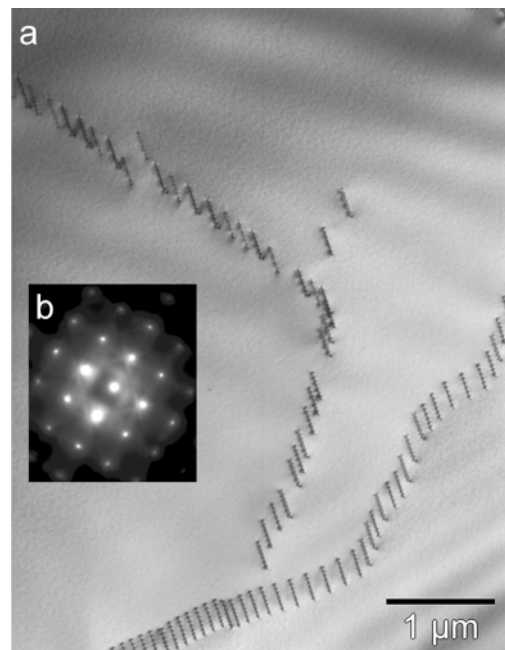


Abb. 1: a) TEM-Aufnahme (200 kV, Zweistrahlfall, Hellfeld) einer im Prozess sekundär gebildeten Subkorn Grenze. Diese besteht aus aneinandergereihten Versetzungen. b) Beugungsmuster.

Aus den TEM-Aufnahmen (Abb. 1) geht hervor, dass die Subkorn Grenzen aus aneinandergereihten Versetzungen bestehen. Die beobachteten Abstände liegen zwischen 35 und 900 nm, was gut mit den WB-XRT Ergebnissen korrespondiert.

Die Subkorn Grenzen stellen bei Raumtemperatur stark rekombinationsaktive Defekte dar, wie EBIC-Messungen belegen (Abb. 2, roter Pfeil). Durch das multikristalline Gefüge bedingte Korn Grenzen (schwarzer Pfeil) sowie Versetzungen, welche sich nicht zu Subkorn Grenzen formiert haben (Abb 2, *-Symbol) sind für Anwendungen in der Photovoltaik nicht von Bedeutung.

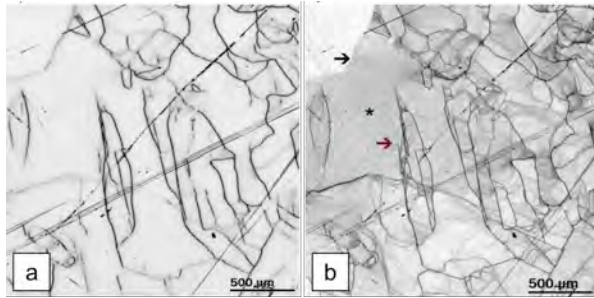


Abb. 2: a) EBIC bei 200 K. b) EBIC bei 77 K, markiert ist eine Random-Korngrenze (schwarzer Pfeil), eine Subkorngrenze (roter Pfeil) und Versetzungen (*-Symbol).

Ein Vergleich der EBIC-Messung mit WB-XRT-Messungen aus denselben Probenbereichen (Abb. 3) zeigt, dass bei Raumtemperatur vor allem Subkorngrenzen mit hohem Betrag an Verkippung elektrisch aktiv sind. Eine direkte Korrelation zwischen Rekombinationsaktivität und Verkippung konnte jedoch nicht festgestellt werden. Für eine elektrische Aktivierung der Subkorngrenzen müssen demnach noch weitere Bedingungen eintreten. Es gibt den Hinweis, dass hierbei auch Lomer-Cottrell-Versetzungen eine größere Rolle spielen [4].

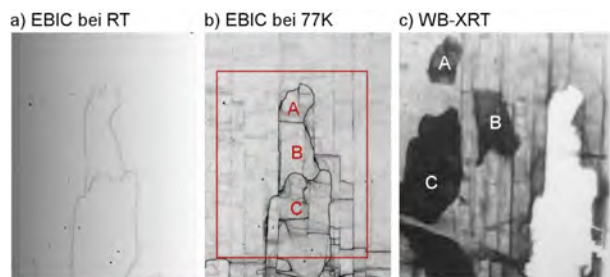


Abb. 3: a) EBIC bei Raumtemperatur. b) EBIC bei 77 K. c) WB-XRT (Transmission). A bis C markieren einzelne Subkörner.

Werden die Subkörner als symmetrische Kippkorngrenzen betrachtet, kann die Versetzungsdichte eines Subkorn-Netzwerkes abgeschätzt werden, wenn der Versetzungsabstand h und die durchschnittliche Subkorngröße d bekannt ist. Die Subkorn Durchmesser betragen typischerweise 50 bis 1000 μm und der Versetzungsabstand liegt zwischen 35 und 800 nm. Abb. 4 zeigt das Ergebnis dieser Abschätzung. Bei typischen Solarzellen kann die Versetzungsdichte innerhalb der Sub-

korngrenzen zwischen $2 \cdot 10^5$ und $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ variieren. Diese Beträge können mit üblichen Methoden zur Bestimmung der Versetzungsdichte (z.B. Ätzgrubendichtemessung [5]) aufgrund der geringen Versetzungsabstände nicht erfasst werden. Hier kommt es zu einer Unterschätzung der realen Versetzungsdichte.

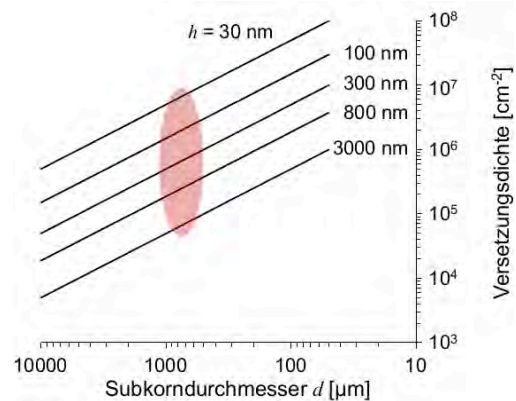


Abb. 4: Die Versetzungsdichte innerhalb der Subkörner in Abhängigkeit vom Subkorndurchmesser d und dem Versetzungsabstand h .

[1] D. Oriwol, E.-R. Carl, A.N. Danilewsky, L. Sylla, W. Seifert, M. Kittler, H.S. Leipner: *Acta Mat.* **61** (2013) 18

[2] G. Grange, C. Jourdan, A.L. Coulet, J. Gastaldi: *J. Crys. Gr.* **72** (1985) 3

[3] B. Jakobsen, H.F. Poulsen, U. Lienert, J. Almer, S.D. Shastri, H.O. Sørensen, C. Gundlach, W. Pantleon: *Science* **312** (2006) 5775

[4] Y. Miyamura, H. Harada, S. Ito, J. Chen, T. Sekiguchi: *Mat. Sc. Forum* **725** (2012)

[5] S. Würzner, R. Helbig, C. Funke, H.J. Möller: *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 8

Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der SolarWorld Innovations GmbH (Freiberg) durchgeführt. Partner ist das Jointlab IHP/BTU Cottbus. Die Autoren danken A. N. Danilewsky für die Bereitstellung der Tomo-Topo-Beamline am Synchrotron Angströmquelle Karlsruhe sowie dem MPI Halle für die Möglichkeit zur Nutzung des TEM.

Relevante Veröffentlichungen 2013 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

D. Oriwol, E.-R. Carl, A.N. Danilewsky, L. Sylla, W. Seifert, M. Kittler, H.S. Leipner: *Acta Mat.* **61** (2013) 18

Positronenannihilations-Spektroskopie zur Identifizierung von Defekten in $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzellen

Ayham Dalla¹, Thomas Cudrig¹, Reinhard Krause-Rehberg², Roland Scheer²

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

²Inst. für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

Punktdefekte können die Effizienz von Dünnschichtsolarzellen erheblich beeinflussen. Mit Hilfe der Positronenannihilation können leerstellenartige Punktdefekte charakterisiert werden. Der Artikel stellt erste Ergebnisse einer ausführlichen Studie vor.

Zahlreiche Arbeitsgruppen sind mit der Verbesserung und Weiterentwicklung von Dünnschichtsolarzellen beschäftigt, um ihre Effizienz zu steigern. Aufgrund der Bandlücke zwischen 1 eV und 1.7 eV und ihrer Vielzahl an möglichen Defektarten sind $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (kurz CIGS) ein aussichtsreiches Absorbermaterial [1]. Der schematische Aufbau einer solchen CIGS-Zelle ist in Abbildung 1 gezeigt.

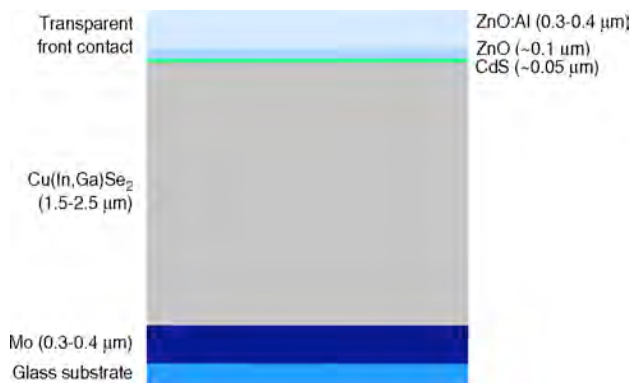


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer CIGS-Solarzelle [2].

Seit 1960er Jahren hat sich die Positronenannihilationspektroskopie als zerstörungsfreies und sensibles Verfahren zur Untersuchung von Kristalldefekten in der Festkörperphysik etabliert. Unsere Gruppe ist mit Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) und Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie (DBS) ausgestattet. Durch die beiden Methoden kann man Informationen über die Konzentrationen und Arten von Defekten in Materialien erhalten. Aus den Dopplerspektren lassen

sich nach Abzug des Untergrunds zwei Parameter zur Charakterisierung der Defekte und ihrer jeweiligen Konzentration ableiten, S- und W-Parameter. Abbildung 2 zeigt die S-Parameterkurven der untersuchten CIGS-Schicht mit Ga/III-Verhältnis 0.3 in Abhängigkeit der Positronenenergie bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen.

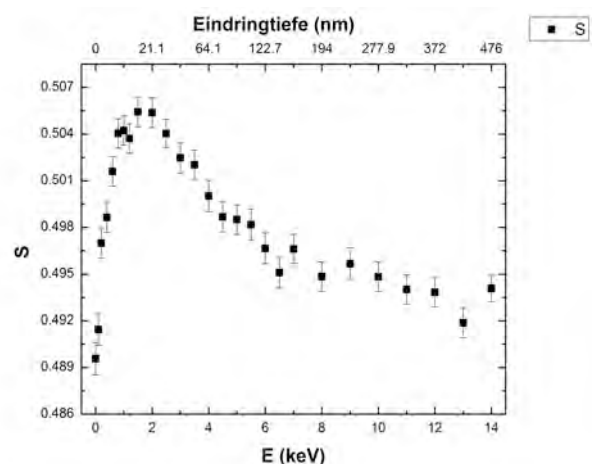


Abb. 2: S-Parameterkurven der untersuchten CIGS-Schicht (Ga-Gehalt 0.3) in Abhängigkeit der Positronenenergie bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen.

Der S-Parameter steigt mit zunehmender Positronenenergie, also mit zunehmender Eindringtiefe zunächst stark an. Ab 3 keV fällt er langsam ab und geht ab etwa 8 keV in ein Plateau über. Der Grund des Anstiegs ist der Passivierungsschicht aus CdS. Mit Beginn der Plateauphase betrachten wir einen homogenen Bereich der GIGS-Schicht.

Im Moment wird der metastabile Effekt des Cu-Se-Leerstellenkomplexes untersucht. Es wurde aus theoretischen Betrachtungen geschlossen [3], dass sich die positive Ladung des Leerstellenkomplexes (Donator-Verhalten) unter Beleuchtung in eine negative umwandelt (Akzeptor-Verhalten).

Dies sollte mit der Positronenspektroskopie detektiert sein. Entsprechende Untersuchungen werden gerade durchgeführt.

Die Abbildung 3 und 4 zeigen Ergebnisse, die in Kooperation am FRM-II in Garching (NEPOMUC System) und am IZM Halle erhalten wurden. Die Abhängigkeit des Defektverhaltens wurde als Funktion des Ga/Metall-Verhältnisses bei der Kristallzucht untersucht. Die Effizienz der entsprechenden Solarzellen, die aus exakt dem gleichen Wafer produziert wurde, ist in Abb. 3 unten aufgetragen. Man erkennt, dass der S-Parameter dort ein Minimum hat, wo die Effizienz ihr Maximum hat. Offenbar ist die Zahl der leerstellenartigen Defekte, die mit dem S-Parameter detektiert werden, gerade dort minimal. Ob das ein Zufall ist, muss in weiteren Versuchsreihen geklärt werden. So ist für die nächste Zeit auch die Untersuchung einer Variation des Se-Gehaltes geplant.

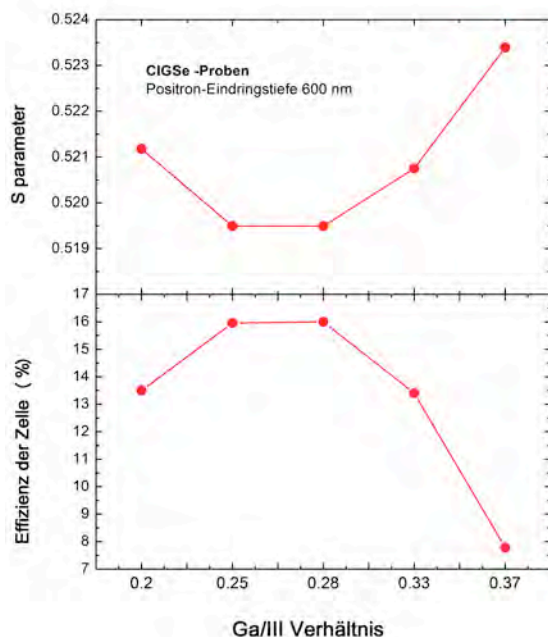
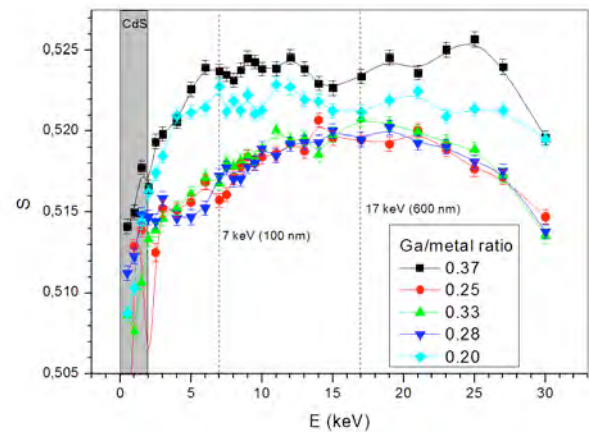


Abb. 3: S-Parameter und die Effizienz der Proben in Abhängigkeit vom Ga/III-Verhältnis.

Abbildung 4 zeigt Ergebnisse einer Studie mittels Koinzidenz-Dopplerverbreiterungs-Spektroskopie für die identischen Proben aus Abbildung 3. Man erkennt deutliche Unterschiede: die extremen Abweichungen (0,2 und 0,37) haben offensichtlich

andere dominierende Defekttypen. Diese Daten sollen nun mit theoretischen Kurven für unterschiedliche Defekttypen verglichen werden, um die Struktur der Defekte aufzuklären.



[1] R. Scheer, H.-W. Schock: Chalcogenide Photovoltaics, WILEY-VCH (2011).

[2] de.wikipedia.org/wiki/CIGS-Solarzelle

[3] S. Lany, A. Zunger: J. Appl. Phys. **100** (2006) 113725.

Strukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtszell

Enrico Jarzembowski¹, Roland Scheer¹

¹ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, 06120 Halle

Im Rahmen des Projekts „StrukturSolar: Innovative Strukturierungskonzepte für Solarzellen der nächsten Generation.“ sollen unter anderem mikro- bzw. nanostrukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtszell untersucht werden.

Die Strukturierung von anorganischen Dünnschichtszell hat zum Ziel die Rekombination von Ladungsträgern in der Solarzelle zu reduzieren und die Lichteinkopplung zu erhöhen. Die Bedeutung dieses Ansatzes steigt naturgemäß mit sinkender Dicke der photoaktiven Schicht. Ein Ansatz ist die Verwendung von punktförmigen Rückkontakten eingebettet in einer dielektrischen Matrix. In Zusammenarbeit mit dem IZM wurde mittels Elektronenstrahlverdampfung eine dünne (ca. 140nm) SiO₂ Schicht auf den Rückkontakt aufgetragen um diese mit unterschiedlichen Verfahren punktwise zu öffnen. Dazu wurden die am IZM zur Verfügung stehenden Strukturierungsmethoden genutzt: Laserinterferenzlithographie (LIL), Nanoimprintlithographie (NIL) und Fotolithographie.

Bei der Fotolithographie wird in einem ersten Schritt mittels Rotationsbeschichtung ein Fotolack auf die Oberfläche aufgetragen. Dieser wird durch eine geeignete Maske belichtet und anschließend entwickelt. Zum Übertragen der sich nun im Fotolack befindlichen Struktur in das Dielektrikum schließt sich ein plasmaunterstützter Trockenätzschritt an. Abschließend wird der Fotolack von der Oberfläche entfernt. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut für große Flächen und ist sehr gut reproduzierbar, aber auf Grund von Interferenzeffekten im Schichtsystem Mo/SiO₂ nicht für die gewünschte Strukturgröße geeignet. Abbildung 1 zeigt eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme der Oberfläche einer entwickelten Fotolackschicht. Daran ist zu erkennen, dass sich zwischen den gewünschten Löchern noch weitere kleinere Löcher befinden, welche auf Grund von Belichtung durch Interferenzen entstanden sind.

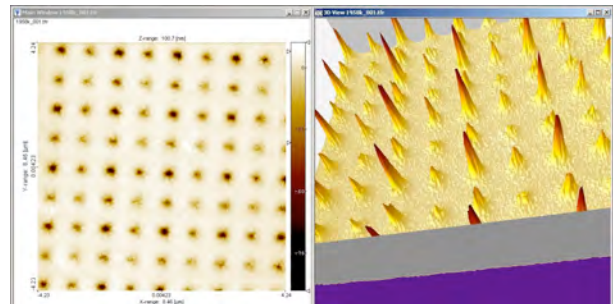


Abb. 1: Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer entwickelten Fotolackschicht, welche zwischen den gewünschten Löchern weitere kleinere aufweist.

Bei der Nanoimprintlithographie wird das zu strukturierende Dielektrikum mit einem Positiv beschichtet (PMMA). Darauf wird ein Stempel gedrückt und gleichzeitig das PMMA über seine Glasübergangstemperatur erhitzt, so dass sich die Strukturen vom Stempel in das Positiv übertragen lassen. Nach dem Abkühlen des PMMA kann der Stempel entfernt werden und im Anschluss mit einem Ätzschritt das Tiefenprofil in das SiO₂ übertragen werden. Abschließend werden die Reste des PMMA entfernt. In Abbildung 2 ist die Oberfläche einer mittels NIL strukturierten Oberfläche zu sehen, daran ist zu erkennen, dass das Verfahren die gewünschte Struktur abbildet, aber kleinste Partikel (<10µm) die Strukturen im Stempel zerstören können. Außerdem können leichte Unebenheiten der Oberfläche zu einer ungleichmäßigen Eindringtiefe des Stempels führen, was den folgenden Ätzschritt maßgeblich beeinflusst. Daher hat sich dieses Verfahren als nicht geeignet zur Strukturierung des vorliegenden Schichtsystems herausgestellt.

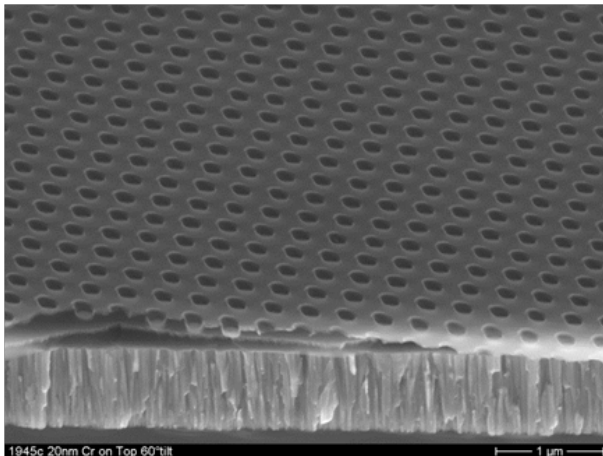


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Oberfläche einer mit NIL strukturierten Probe.

Als drittes Verfahren kommt die Laserinterferenzlithographie (LIL) zum Einsatz. Wie bei der Fotolithographie wird in einem ersten Schritt ein Fotolack aufgetragen. Dieser wird dann in einem maskenfremen Verfahren belichtet. Dazu wird ein UV CW – Laser der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ verwendet. Mit Hilfe eines Lloyd's – Interferometers kommt es zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz des Lichts, das Interferenzmuster wird somit auf den Fotolack übertragen. Nach dem Entwickeln des Lacks folgen ein Ätzschritt und das Entfernen der Lackreste. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass keine Maske benötigt wird, welche durch eventuelle Partikel beschädigt werden könnte oder es zu ungewollten Interferenzen kommen kann. Außerdem ist eine großflächige (bis zu $2\text{x}2\text{cm}^2$) und gleichmäßige Strukturierung möglich. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Strukturgröße und deren Periode nicht unabhängig voneinander gewählt werden können und diese Größen von der verwendeten Wellenlänge des Lasers abhängen. Trotzdem erweist sich dieses Verfahren als das Vielversprechendste. Abbildung 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer LIL strukturierten Oberfläche, darauf ist eine über einen großen Bereich gleichmäßige Struktur zu erkennen. Der dunkler gefärbte Bereich weist noch Reste des Fotolacks auf. Im Weiteren gilt es nun auf diese strukturierten Substrate einen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Absorber abzuscheiden und dessen Eigenschaften im Vergleich zu einem unstrukturierten Substrat zu untersuchen. Außerdem werden diese Absorber zu

Solarzellen fertig präpariert um die elektrischen Eigenschaften miteinander vergleichen zu können.

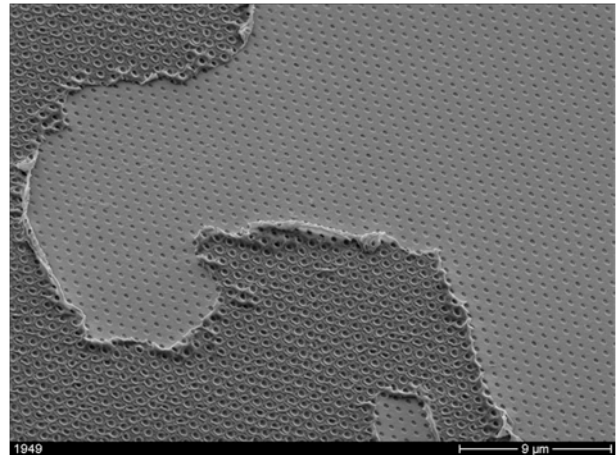


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer mit LIL strukturierten Oberfläche. Der dunkle Bereich weist noch Rest des Fotolacks auf.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Projekts StrukturSolar (03SF0417B) durchgeführt.

Untersuchungen zur Plasmonenresonanz einzelner Metallnanopartikel mit optischer Nahfeld-Spektroskopie

Moritz Beleites¹, Frank Syrowatka², Bodo Fuhrmann², Frank Heyroth², Gerhard Seifert^{1,3}

¹ Zentrum für Innovationskompetenz SiLi-nano[®], Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle.

² Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

³ Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, 06120 Halle.

Um die Lage der Plasmonenresonanz von Metallnanopartikeln aus Weißlichtspektren im optischen Nahfeld abzuleiten, wurden verschiedene Proben mit Silber-Nanopartikeln in dielektrischer Matrix hergestellt. Für flankierende numerische Simulationen wurde die geometrische Form der verwendeten Nahfeldspitze mit Hilfe einer FIB-Präparation untersucht.

Metallische Nanopartikel (NP) zeigen im Bereich optischer Frequenzen eine so genannte Oberflächenplasmonen-Resonanz (OPR), die man sich klassisch als kollektive Schwingung der Leitungselektronen des Partikels vorstellen kann. Neben einer starken Extinktion bei der Resonanzfrequenz bewirkt die OPR auch eine Verstärkung des eingestrahlten elektrischen Feldes von bis zu zwei Größenordnungen in einem Abstand von 10-20nm von der NP-Oberfläche [1]. Dieser Effekt bietet grundsätzlich die Möglichkeit, die Wirkungsquerschnitte optischer Übergänge in Frequenzkonversionmaterialien zu verstärken, und dadurch z.B. die Effizienz der Hochkonversion von Licht für photovoltaische Anwendung zu verbessern [2].

Im Hinblick auf solche Verstärkungseffekte wurden in diesem Projekt einzelne Silber-Nanopartikel auf einem transparenten Substrat (z.B. Glas) präpariert, mit dünnen dielektrischen Schichten überzogen und dann in einem optischen Nahfeldmikroskop (WiTec Alpha 300) spektroskopiert. In voraus gegangenen Experimenten wurde bereits prinzipiell gezeigt, dass auf diese Weise relative Extinktionsspektren einzelner Ag-NP unter einer per ALD präparierten (ca. 40 nm

dicken) Al_xO_y -Schicht gemessen und somit auch der individuelle Dichroismus jedes Partikels nach fs-Laserverformung ermittelt werden können [3]. Mit einer inzwischen zur Verfügung stehenden Weißlicht-Laserquelle für das SNOM können nun vollständige Spektren anstelle nur punktueller Transmissionswerte aufgenommen werden. Ein Beispiel für einen runden NP ist in Abb. 1 gezeigt.

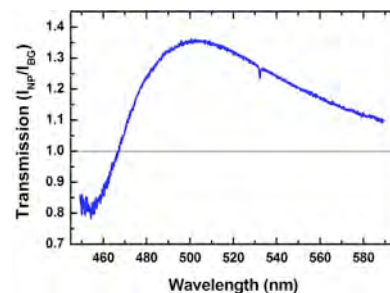


Abb. 1: Relatives Nahfeld-Transmissionspektrum eines Ag-Nanopartikels von 40nm Durchmesser, aufgenommen an einer Position mittig über dem Partikel.

Darauf aufbauend, wurden nun auch speziellere Proben für systematische Studien hergestellt. Dies sind zum einen Proben mit statistisch angeordneten Ag-NP von 40 nm Durchmesser (aus wässriger Lösung), die mit einem Schichtstapel (Gesamtdicke 40 nm) von SiO_2 und Nd_2O_3 besputtert wurden, um daran den Einfluss der NP auf die Lumineszenz von Nd^{3+} -Ionen zu untersuchen. Zum anderen wurden mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithografie regelmäßig angeordnete, ca. 100 nm große NP (Ag, Au und Al) auf einem Glas-Substrat hergestellt, an denen nach der Überschichtung mit einem Dielektrikum und zeilenweiser fs-Laserbestrahlung systematisch der Zusammenhang zwischen Form-Anisotropie der NP und der Lage der OPR sowohl im optischen

Nah- als auch Fernfeld ermittelt werden soll. Abb. 2 zeigt eine derartige Probe vor der Beschichtung. Der Vergleich von Fern- und Nahfeld-Spektren wird in diesem Zusammenhang die Information liefern, wie stark die verwendete, metallisierte Nahfeldsonde die beobachtete spektrale Position der OPR beeinflusst.

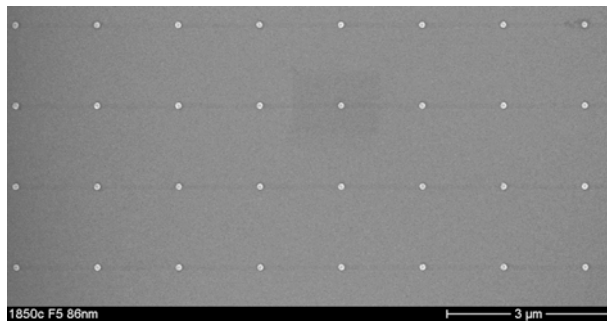


Abb. 2: REM-Aufnahme einer Probe mit regulär (im 1.5 µm-Raster) angeordneten Au-Nanopartikeln auf Glas-Substrat.

Um daraus dann einen allgemeinen Zusammenhang zwischen im SNOM beobachteter und „wahrer“ Plasmonenresonanz unter Fernfeldbeobachtung) ableiten zu können, wurden flankierende numerische Simulation zum Einfluss der Nahfeldsonde in Angriff genommen. Dafür ist als Eingangsinformation die genaue geometrische Form der verwendeten Nahfeldspitzen erforderlich. Um diese zu bestimmen, wurde eine solche Spitze (Hohlpyramide mit kleiner Öffnung für den Lichtaustritt an der Spitze) mit Hilfe einer focused ion beam (FIB) Anlage zentral durch die ca. 100 nm große Licht-Auslassöffnung zerschnitten. Abb. 3 zeigt eine Detailansicht des FIB-Querschnittes (bezüglich des Bildes kommt das eingekoppelte Licht schräg von links unten). rechts und oben ist die ca. 1000 nm dicke Platin-Schutzbeschichtung vom FIB-Prozess zu sehen, die hier auch das Ende der Licht-Auslassöffnung verschließt).



Abb.3: REM-Aufnahme vom per FIB präparierten Querschnitt durch eine der verwendeten SNOM-Spitzen.

Erste vorläufige Simulationsergebnisse für diese Geometrie deuten darauf hin, dass die Plasmonenresonanz in der SNOM-Transmission nicht – wie zum Teil in der Literatur zu finden – beim Nulldurchgang des Spektrums lokalisiert ist, sondern an der Stelle der maximalen Transmissionserhöhung.

Gesamtziel der weiteren Arbeiten ist es, durch gezieltes Anpassen der OPR an optische Übergänge von Nd^{3+} und anderen seltenen Erden per Laser-Verformung den Einfluss der Feldverstärkung auf diese Übergänge aufzuklären.

- [1] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 668.
- [2] S. Fischer, F. Hallermann, T. Eichelkraut, G. von Plessen, K. W. Krämer, D. Biner, H. Steinkemper, M. Hermle, J. C. Goldschmidt, *Opt. Express* **20** (2012) 271.
- [3] M. Beleites, C. Matyssek, H.-H. Blaschek, G. Seifert, *Nanoscale Res. Lett.* **7** (2012) 315.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen der vom BMBF geförderten Arbeiten des Zentrums für Innovationskompetenz SiLi-nano® in Kooperation mit der Fachgruppe Optik am Institut für Physik und dem Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften durchgeführt.

Relevante Veröffentlichungen 2013 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

M. Beleites: *Femtosecond laser reshaping and optical near-field identification of metallic nanoparticles embedded in dielectric matrix*. Vortrag EUROMAT 2013, 8.-13.9.201, Sevilla.

Localized surface plasmon enhancement of luminescence using gold nanoantenna arrays

Neha Sardana¹, Frank Heyroth², Sven Schlenker², Vadim Talalaev¹, Jörg Schilling¹

¹Centre for Innovation Competence SiLi-nano®, Martin Luther University of Halle-Wittenberg, Karl-Freiherr-von-Fritsch-Str. 3, 06120 Halle (Saale)

²Zentrum interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06120 Halle

The Interaction of periodically arranged localized surface plasmons of Au nanodisk antennas was studied. Different periodicities, sizes and aspect ratios were considered to study the change in spectral features governed by far field retardation effects. Exploiting the constructive interference of the dipole scattering fields, the luminescence enhancement of PbS quantum dots around $\lambda=1500\text{nm}$ in the NIR is observed.

Localized surface plasmons at metal nanoparticles give a high optical confinement and local field enhancement. Therefore they are of great interest for nonlinear optics, absorption and emission enhancement in small volumes. Furthermore, advances in nanofabrication have led to the possibility to create nanostructures on the order of the wavelength of light. We therefore chose to systematically investigate the effect of multiple scattering among regularly arranged metal nanoantennas and the resulting enhancement of light emission from quantum dots placed in their vicinity [1].

When the distance between neighbouring nanoantennas in a regular array corresponds to the multiple of the applied wavelength, all nanoantennas will oscillate with the same phase, when excited by a wave in normal incidence. Furthermore the plasmonic oscillation at each nanoantenna is further enhanced by the constructive interference of the scattering fields from all surrounding nanoantennas leading to a strong particle plasmon excitation and enhanced extinction at this wavelength [2, 3]. On the other hand the strong resonant field enhancement may also lead to the higher radiative emission rates of optical emitters, which are placed closely to the nanoantennas (Purcell effect). Here in this project we look at the effect and degree of this enhancement.

The nanoantenna arrays are formed by a square lattice of gold discs on a glass substrate. The whole sample fabrication was carried out at the cleanroom of the IZM.

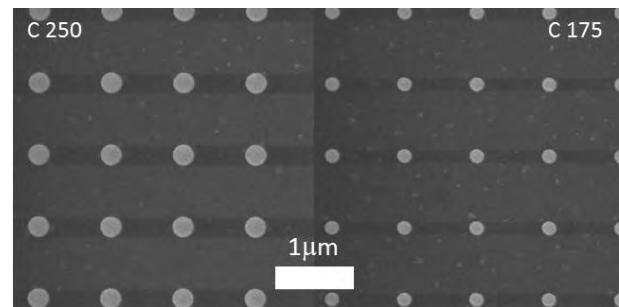


Fig. 1: ESEM of Au discs prepared by E-Beam lithography.

The discs were defined by E-beam lithography and formed by subsequent Cr/Gold evaporation and a lift-off-process. The discs are 50 nm in height and their period is 900 nm. The arrays cover a region of $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$. In this review the diameters of discs are varied from 250 nm to 150 nm keeping the periodicity constant (SEM image in Fig1).

The characteristic optical extinction of the nanoantennas was investigated by transmission measurements. To create a symmetric index environment for the nanoantennas, the antenna arrays are loosely covered by another glass side and the spacing is filling with a drop of L4085 AGAR index matching Immersion oil ($\epsilon = 2.3$). This results in the desired uniform refractive index medium ($n=1.5$) around the discs. The transmission of the samples is measured with a 10X infinity corrected objective in the near infra-red regime (NIR). The corresponding extinction spectra are seen in Fig. 2a. A relatively sharp extinction peak occurs at $\sim 1400\ \text{nm}$ for 250 nm diameter discs. It is blue

shifted and becomes less pronounced as the diameter of the discs decreases.

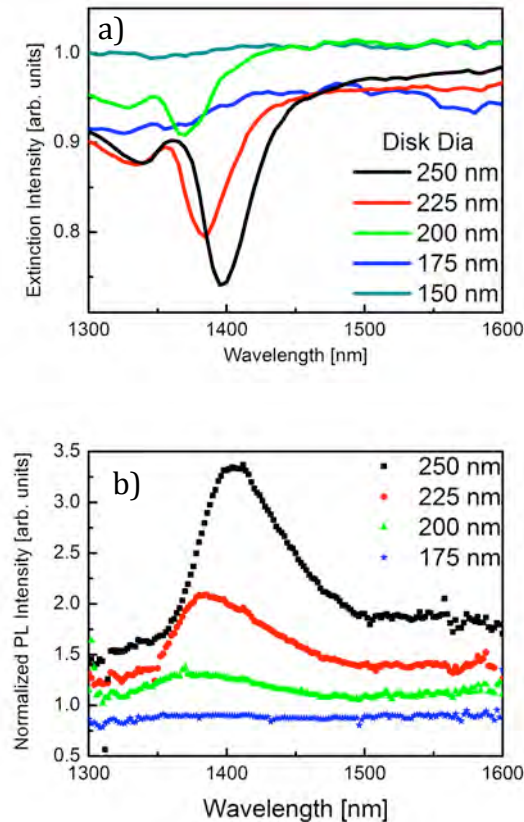


Fig. 2: a) Extinction spectra of Au discs embedded in 1.5 refractive index oil and b) normalized photoluminescence spectra of Au discs embedded in PMMA (~refractive

This extinction dips are the manifestation of the constructive interference of the nanoantennas. Considering the refractive index of 1.5 of the surrounding of the nanoantennas, the dip appears slightly at the longer wavelength-side of the Rayleigh-resonance (appearance of the first diffraction orders). The observed blue shift and decline of the dips with decreasing particle diameter is caused by a corresponding blue shift of the single particle resonances in the visible (not shown here) and the overall reduction in scattering volume due to the smaller particle sizes.

To study the luminescence enhancement due to this collective plasmonic oscillations, we introduce Lead Sulfide (PbS) nanoparticles. Due to their size

dispersion they emit in a broad range between 1300-1600nm wavelength. 2 ml of 5 wt% polymethyl methacrylate (PMMA) in chloroform is mixed with 40 μ l of PbS solution resulting in approx. $2 \cdot 10^{22}$ PbS particles per m^3 of PMMA. A 4 μ m thick layer of this PbS-mixed-PMMA is then coated on the clean Au-nanoantenna arrays. After drying, micro-photoluminescence (μ -PL) experiments were carried out using a red laser ($\lambda=633$ nm) for excitation and a germanium photo detector.

The resulting μ PL-spectra show rather broad enhanced emission peaks on top of the wide unperturbed PbS-particle emission [Fig. 2b]. Comparing these emission spectra with the extinction from Fig. 2a, one observes a clear spectral correspondence of the transmission dips (extinction peaks) and the emission peaks. Also the blue shift of the peaks with decreasing particle size is observed. This confirms the original idea of an emission enhancement due to the collective particle Plasmon oscillations of the nanoantennas.

This study of square arrays of circular disks is the starting point for further studies of these enhancement effects. Experiments with different periodicities and other nanoantennas shapes are currently carried out. A possible application will be the enhancement of luminescence from LEDs in the NIR using collective nanoantenna resonances.

- [1] K. T. Carron, W. Fluhr, M. Meier, A. Wokaun, and H. W. Lehmann: *JOSA B*. **3** (1986) 430.
- [2] B. Auguie, W. L. Barnes: *PRL* **101** (2008)143902.
- [3] S. Zou, N. Janel, G. C. Schatz: *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 10871.

The authors thank the International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures and the Federal Ministry for Education and Research (BMBF) for their financial support under project number FKZ:03Z2HN12, within the Centre for Innovation Competence SiLi-nano®.

Silizium-Racetrack und -Ringresonatoren aus Schlitzwellenleitern für Hybrid-Photonik

Peter Nolte¹, Wilfried Erfurth², Kornelia Sklarek², Jörg Schilling¹

¹ Zentrum für Innovationskompetenz SiLi-nano®, Martin Luther University of Halle-Wittenberg, Karl-Freiherr-von-Fritsch-Str. 3, 06120 Halle (Saale)

² Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, 06120 Halle

Um die Funktionen im Bereich der Silizium-Photonik weiter zu erhöhen, wird es in Zukunft nötig sein, weitere Materialien mit z.B. nichtlinear optischen Eigenschaften in die Si-Photonik zu integrieren. Si-Schlitzwellenleiter, die die Infiltration von anderen Materialien erlauben und einen optimalen Überlapp des Lichtfeldes mit dem infiltrierten Material gewährleisten, sind dafür von besonderem Interesse. Zur weiteren Erhöhung der Licht-Materie Wechselwirkung haben wir Ring/Racetrack-Resonatoren aus diesen Schlitzwellenleitern geformt, die mit ihren hohen Q-Faktoren in Zukunft für die Verstärkung von nichtlinear optischen Prozessen genutzt werden sollen.

Silizium stellt mit seinem hohen Brechungsindex von 3.5 und seiner Transparenz im infraroten Spektralbereich ein ideales Material zur Miniaturisierung von optischen Prozessen dar. Insbesondere die Verfügbarkeit von SOI-Substraten (silicon on insulator) begünstigten in den letzten Jahren die steile Entwicklung der integrierten Silizium-Photonik. Dabei standen aber bisher vor allem optisch *passive* Elemente im Vordergrund, bei denen der hohe Brechungsindex von Si für kompakte Wellenleiter mit kleinen Biegeradien und effective Beugungsstrukturen (Gitterkoppler, photonische Kristalle) genutzt wurde. Die Realisierung *aktiver* optischer Funktionen mit Silizium erscheint dagegen begrenzt. Aufgrund der Zentrosymmetrie des Si-Gitters weist Si keine optische Nichtlinearität zweiter Ordnung ($\chi^{(2)}$) auf und auch nichtlineare Prozesse 3. Ordnung sind im nahen Infrarot durch die hohe Zwei-Photonenabsorption des Siliziums recht ineffizient. Die indirekte Bandlücke von Si erschwert darüberhinaus die Verwirklichung einer Si-basierten, integrierten effizienten Lichtquelle.

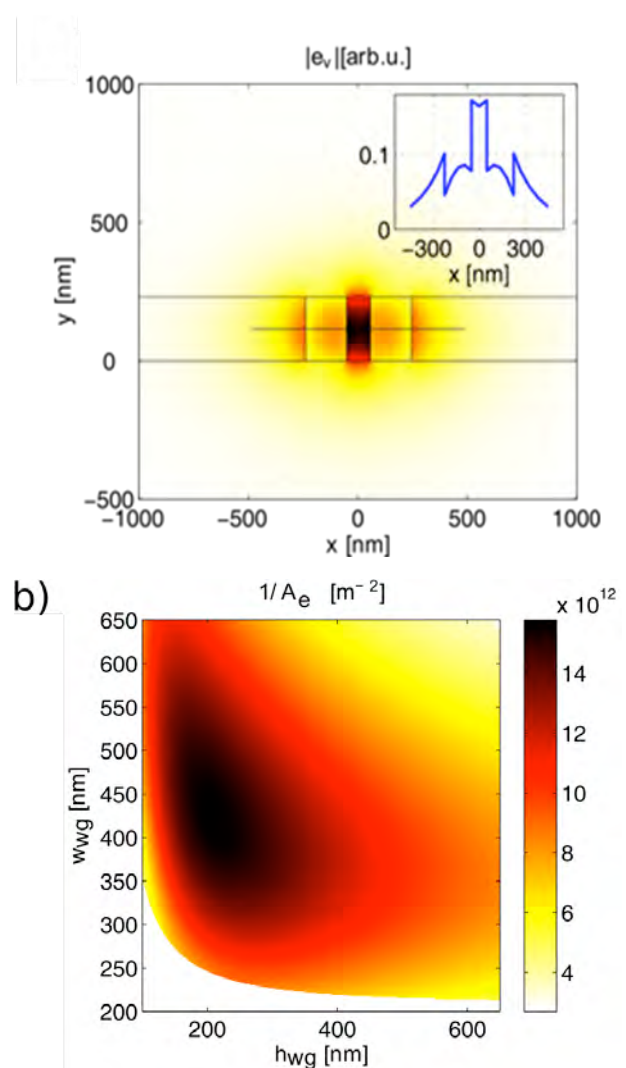


Abb. 1: Optimierung der Geometrie des Schlitzwellenleiters a) Feldkonzentration der Lichtmode innerhalb des Schlitzes b) Simulation der effektiven Modenfläche A_e . Für einen Schlitzwellenleiter mit einer Breite von $w_{wg}=420\text{nm}$ und Höhe $h_{wg}=200\text{nm}$ ergibt sich die gewünschte minimale A_e .

Eine mögliche Lösung stellt die Kombination von Si mit anderen Materialien dar, die z.B. die gewünschten nichtlinear optischen Eigenschaften besitzen. Dieser Hybrid-Ansatz erlaubt es damit im Prinzip die Vorteile der verschiedenen Materialien zu kombinieren und weiterhin auf die etablierten Fabrikationsmethoden der Siliziumtechnologie zurückzugreifen.

Um eine effiziente Licht-Materie Wechselwirkung in der Hybrid-Photonik zu gewährleisten, ist es nötig, das neue Material im Bereich der höchsten Feldkonzentration der Lichtmode zu platzieren. Ein vielversprechender Ansatz basiert dabei auf Si-Schlitzwellenleitern in deren zentralen vertikalen Schlitz z.B. nichtlinear optische Polymere infiltriert werden können. Wie Abb. 1a zeigt, konzentriert sich das Lichtfeld innerhalb des Schlitzes. Aufgrund des Brechungsindexkontrastes zwischen dem infiltrierten Material und dem Si kann es dabei zusätzlich noch zu einer weiteren Verstärkung des elektrischen Feldes der Lichtwelle in diesem Bereich kommen. Um eine optimale Feldkonzentration im Schlitz zu erzielen, haben wir Simulationen zum Modenprofil durchgeführt und dabei Wellenleiterbreite und -höhe variiert [Abb. 1b]. Dabei zeigt sich, dass für Wellenleitergeometrien mit 100nm breitem Schlitz, Wellenleiterbreiten von 420nm und -höhen von ca. 200nm zu der gewünschten minimalen effektiven Fläche (maximale Feldkonzentration) führen.

Eine weitere Verstärkung der Licht-Materie-Wechselwirkung kann zudem durch den Einsatz von Resonatoren erzielt werden. Bildet ein Wellenleiter einen Ring, so treten bei phasenrichtiger Überlagerung der Wellenleitermode nach einmaligem Umlauf Resonanzen auf, die vor allem vom Umfang des Ringes abhängen ($u=m*\lambda_m$). Im Falle einer Resonanz kommt es zu einem vielfachen Umlauf des Lichtes im Resonator, was mit dem Q-Faktor beschrieben wird und quasi einer effektiven Verlängerung des Wellenleiters entspricht. Mit der Realisierung von Ring/Racetrack-Resonatoren aus Schlitzwellenleitern können nun beide Effekte verbunden werden.

Basierend auf diesen Überlegungen und Simulationen wurden in Zusammenarbeit mit dem IZM (Ring)-Racetrack-Resonatoren hergestellt, die über

einen benachbarten Bus-wellenleiter evaneszent angeregt werden. Dazu wurden die Bus- und Racetrackresonatorwellenleiter zuerst mittels Elektronenstrahlolithographie (EBL) definiert. Hierbei besteht die Herausforderung an die EBL in der Tatsache, dass die erforderliche nm-Präzision auf einer Fläche von 90mm² erforderlich ist. D.h., hier mussten 180 Arbeitsfelder von 500µm x 500µm zur Gesamtstruktur zusammengesetzt werden. Jede Ungenauigkeit beim „stichen“ hätte den Wellenleiter unbrauchbar gemacht. Die erforderliche EBL-Präzision wurde mit einer JBX6300FS der Firma JEOL realisiert. Für die optische Charakterisierung der Schlitzwellenleiterresonatoren wurden Transmissionsmessungen im gesamten Spektralbereich 1480nm-1600nm an den Buswellenleitern durchgeführt.

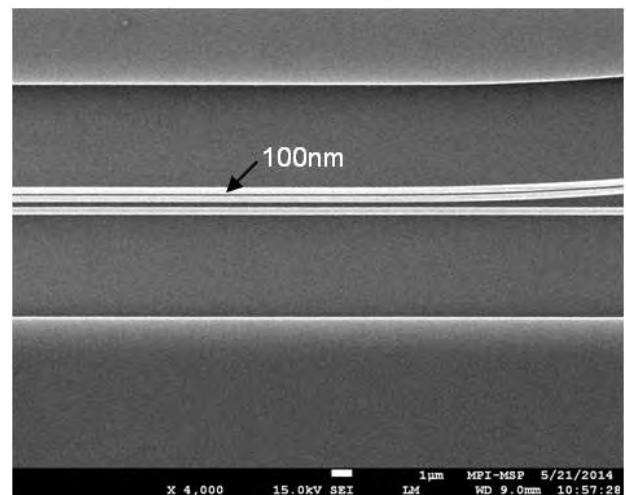


Fig. 2: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Racetrack-Resonators aus einem Schlitzwellenleiter. Die Modenintensität konzentriert sich in dem nur 100nm breiten senkrechten Schlitz des Wellenleiters.

Um die scharfen Resonanzen der gekoppelten Ring/Racetrackresonatoren aufzulösen, wurde dazu ein tunebarer Faserlaser mit pm-Wellenlängenauflösung benutzt. Abb. 3a zeigt einen kleinen Ausschnitt eines aufgenommenen Spektrums, das gerade 2 benachbarte Resonanzen enthält, die periodisch im spektralen Abstand (Free Spectral Range) von FSR=0.7nm auftreten. Durch die Auswertung der leicht variierenden FSR im Spektrum konnte auch die Gruppengeschwindigkeit und die Dispersion des Gruppenindex sehr genau bestimmt werden. Die Güte eines Re-

sonators, die durch den Q-Faktor bestimmt wird, stellt einerseits den Verstärkungsfaktor der Lichtintensität im Resonator im Vergleich zum Buswellenleiter dar. Andererseits dient sie aber auch als Merkmal für die strukturelle Qualität der hergestellten Ring/Racetrack-resonatoren. Die detaillierte Vermessung der spektralen Breite $\Delta\lambda$ der Resonanzen ergab dabei Q-faktoren ($Q=\lambda/\Delta\lambda$) um 100 000, was etwa den Werten von bekannten Ringresonatoren aus Si-Streifenwellenleitern entspricht. Da die Schlitzwellenleiter aber durch den zentralen Schlitz eine größere Oberfläche aufweisen, deren potentielle Rauigkeit als Streuzentren fungiert, sind die hier erzielten Resonatorgüten als sehr gut einzuschätzen. Bei einer cw-Laserleistung von z.B. 1mW, die in den Buswellenleiter eingekoppelt werden, ergeben sich so Intensitäten im Bereich von TW/cm^2 im Resonator. Diese Feldkonzentration liefert beste Voraussetzungen für künftige Untersuchungen zu nichtlinear optischen Prozessen in diesen Resonatoren.

Die Herstellung der Ring/Racetrack-Resonatoren wurde im Rahmen der BMBF-geförderten Aktivitäten der Nachwuchsgruppe „Silicon-to-Light“ des ZIK Si-Li-nano (Förderkennzeichen 03Z2HN12) durchgeführt. Partner in diesem Vorhaben sind das ZIK, das IZM, und das Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik.

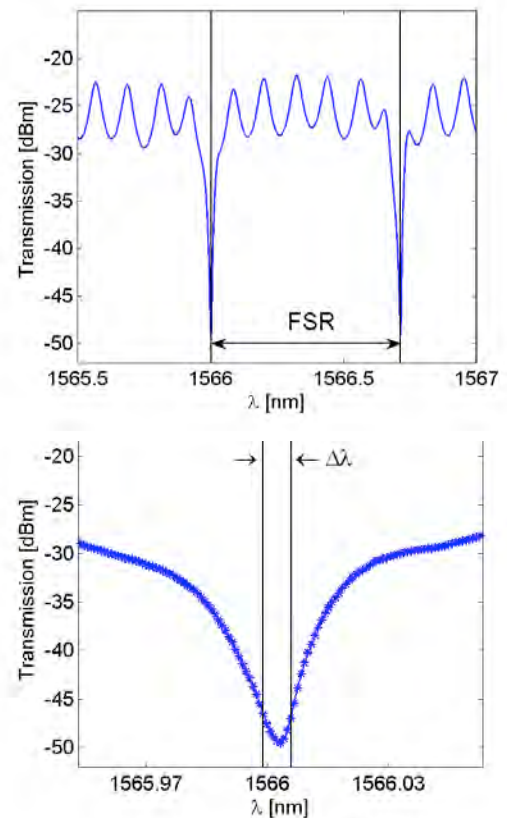


Abb. 3: Optische Charakterisierung eines Racetrack-Resonators a) Der Umfang des Resonators bestimmt den spektralen Abstand der Resonanzen (FSR=“Free Spectral Range“). b) Aus der spektralen Breite der Resonanzen ergibt sich ein Q-Faktor um 100 000.

Modifikation von Tunnelbarrieren an der LSMO-AIQ₃-Grenzfläche durch Spannungspulse

Matthias Grünewald¹, Nico Homonnay¹, Johannes Kleinlein¹, Bodo Fuhrmann², Georg Schmidt^{1,2}

¹Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

²Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

Der Begriff Widerstandsschalten (englisch *resistive switching*, RS) beschreibt eine Vielzahl von Effekten, die sich als remanente (und reversible), meist durch Spannungs- oder Strompulse herbeigeführte, Widerstandsänderung eines Bauteils äußern. Auf Grund der potenziellen Anwendung in nichtflüchtigen Speichern wird RS seit den 1990er-Jahren intensiv erforscht, hauptsächlich in metall-oxidischen Heterostrukturen (Metall-oxidischer Isolator-Metall, z.B. [1]).

Ebenso wurde RS in organischen Spinventilen, die aus zwei ferromagnetischen Elektroden und dem organischen Halbleiter Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (AIQ₃) bestehen, beobachtet [2]. Diese Ergebnisse stellen die Motivation für die hier vorgestellten Untersuchungen von RS in organischen TAMR-Strukturen (tunneling anisotropic magnetoresistance [3]) dar.

Abb. 1(a) zeigt den schematischen Aufbau einer Probe mit mehreren einzelnen TAMR-Strukturen. Bei der Herstellung im UHV-Cluster der AG Schmidt wurden zur Strukturierung ausschließlich Schattenmasken verwendet, die zwischen den einzelnen Prozessschritten im UHV ausgewechselt werden können. Hierdurch wurde die bestmögliche Qualität der Grenzflächen hinsichtlich Sauberkeit und Reproduzierbarkeit erzielt. Die Grundlage der Proben ist eine 20 nm dünne ferromagnetische La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃-Schicht (LSMO). Diese wurde durch Abdeckung der nicht zu verwendenden Bereiche mit einer isolierenden Aluminiumoxid-Schicht (AlO_x, 120 nm, Elektronenstrahlverdampfung) zu einer rechteckigen Elektrode strukturiert. Anschließend wurde großflächig eine 60 nm dicke Schicht AIQ₃ aufgebracht (thermisches Verdampfen). Die einzelnen Strukturen wurden durch das Aufspalten der oberen nichtmagnetischen Elektrode aus Kupfer (Cu, 20 nm) und der Ruthenium-Deckschicht (Ru, 10 nm) durch eine Schattenmaske mit kleinen rechteckigen Öffnungen definiert.

Die abschließend aufgebrachten Gold-Pads dienen der Kontaktierung (Ti/Au).

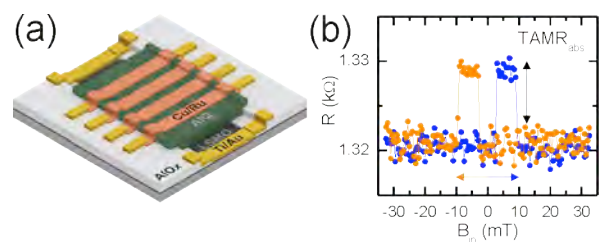


Abb. 1: (a) Schematische Darstellung einer Probe mit 4 TAMR-Strukturen. (b) Magnetowiderstandsmessung mit Spinventil-Verhalten hervorgerufen durch TAMR.

Alle Transportuntersuchungen fanden in einem Bad-Kryostaten, der mit einem Vektormagneten (Magnetfelder bis zu 400 mT in jede beliebige Raumrichtung) ausgestattet ist, statt. In Abb. 1(b) ist das typische Magnetowiderstandsverhalten (MR) einer TAMR-Struktur zu sehen. Ebenso wie in konventionellen Spinventilen liegt ein Umschalten zwischen zwei Widerstandswerten vor. Ursächlich hierfür ist die Umkehr der Magnetisierung in der LSMO Schicht (biaxiale magnetische Anisotropie) in zwei 90°-Schritten und TAMR [3,4]. Letzterer wird durch die Abhängigkeit der elektronischen Zustandsdichte von der Magnetisierung in der LSMO-Schicht hervorgerufen. Eine Änderung dieser Zustandsdichte kann als Änderung des Tunnelstroms gemessen werden.

Durch zahlreiche weitere Experimente (vgl. [4]) wurde TAMR eindeutig als grundlegender Effekt hinter dem in Abb. 1(b) gezeigten MR-Verhalten identifiziert. Aus der Beobachtung von TAMR kann nun direkt gefolgert werden, dass eine Tunnelbarriere (TB) an der Grenzfläche zwischen der LSMO-Elektrode und der AIQ₃-Schicht vorhanden sein muss.

Der im Folgenden betrachtete RS-Effekt wurde durch Spannungspulse induziert. Im Laufe einer einzelnen Messung wurde dabei die Höhe der Pulse (U_{pulse}) variiert und der Widerstand R der Struktur zwischen den einzelnen Pulsen bei einer kleinen Spannung (1 mV) bestimmt.

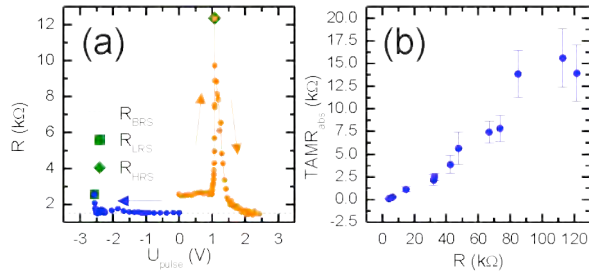


Abb. 2: (a) Typisches RS-Verhalten einer TAMR-Struktur. (b) Abhängigkeit des TAMR-Effektes vom mittels RS eingestellten Strukturwiderstand.

In Abb. 2(a) ist zu sehen, dass der in den TAMR-Strukturen beobachtete RS-Effekt komplexer als gewöhnliches bipolares Schalten ist. Letzteres beinhaltet i.d.R. ein Umschalten von R zwischen lediglich zwei Werten, bspw. von niedrigem zu hohem R bei positiven Pulsen und in die Gegenrichtung bei negativen Pulsen. Im Gegensatz hierzu umfasst der Effekt hier mindestens die drei in der Grafik gesondert markierten charakteristischen Widerstandswerte. Darüber hinaus ist für beide Polaritäten der Pulse ein Anstieg von R zu verzeichnen.

In der vorliegenden Struktur konnte der RS-Effekt benutzt werden, um R zwischen etwa $1k\Omega$ und $120k\Omega$ zu variieren. In diesem Bereich wurden MR-Untersuchungen vorgenommen, deren Ergebnisse in Abb. 2(b) zusammengefasst sind. Offensichtlich hängt die absolute Größe des TAMR-Effektes ($TAMR_{abs}$) von R ab. Da auch der relative Effekt $TAMR_{abs}/R$ mit steigendem R größer wird kann eine reine Skalierung des Effektes mit R als Ursache für diese Beobachtung ausgeschlossen werden. Naheliegender ist vielmehr, dass der Beitrag der oben erwähnten TB zum Gesamtwiderstand mit R zunimmt und infolgedessen ein auf Tunnelprozessen basierender Effekt wie TAMR verstärkt wird.

Die Vermutung, dass die TB durch die angelegten Spannungspulse modifiziert wird, konnte durch geeignete Untersuchungen bestätigt werden. Hierzu wurden im Laufe einer RS-Messung in regelmäßi-

gen Abständen Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Mit Hilfe geeigneter Analysemethoden (hier wurde das sogenannte Simmons-Modell verwendet [5]) konnten anschließend die grundlegenden Eigenschaften der TB, nämlich ihre energetische Höhe Φ_0 und räumliche Dicke $d_{barrier}$ bestimmt werden.

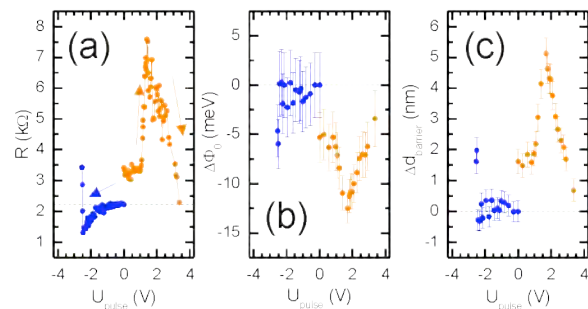


Abb. 3: (a) RS-Verhalten einer weiteren TAMR-Struktur. (b),(c) Durch die Spannungspulse induzierte Änderung der Barrierenparameter Höhe (b) und Dicke (c).

Abb. 3 beinhaltet die Ergebnisse eines solchen Experiments. Aus den Resultaten der Simmons-Analyse in Abb. 3 (b) und (c) geht eindeutig hervor, dass tatsächlich eine Modifikation der TB durch die Spannungspulse stattfindet. Dabei entspricht eine Erhöhung von R einer Erniedrigung von Φ_0 und einer Erhöhung von $d_{barrier}$ und umgekehrt.

In weiteren Experimenten konnte ein tiefergehender Einblick in den RS-Effekt gewonnen werden. Die Ergebnisse aller Untersuchungen führen zu der Schlussfolgerung, dass die mikroskopische Ursache für den RS-Effekt in der LSMO-Schicht verortet werden muss. An deren Oberfläche findet, ausgelöst durch die angelegten hohen elektrischen Felder, eine strukturelle Modifikation statt (Hinzufügen, Entfernen und Bewegung von Defekten).

- [1] R. Bruchhaus, R. Waser, in *Thin Film Metal-Oxides*, Springer US (2010) 131.
- [2] L. E. Hueso *et al.*, *Adv. Mater.* **19**, (2007) 2639.
- [3] C. Gould *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, (2004) 117203.
- [4] M. Grünwald *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, (2011) 125208.
- [5] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, (1963) 1793.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des EU-Projekts HINTS (NMP3-SL-2011-263104) durchgeführt.

Current-induced magnetization reversal in pseudo spin valves in current-in-plane configuration

Johannes Kleinlein¹, Georg Schmidt^{1,2}

¹Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

²Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

We demonstrate the current-induced complete magnetization reversal of the free layer in lateral nanowires patterned from metallic pseudo spin valve stacks. The reversal is induced by Oersted fields in conjunction with a dipolar coupling via the lateral stray fields of the two magnetic layers.

The structures under investigation are tapered nanowires patterned out of a metallic multilayer. The layer stack is deposited by DC-magnetron-sputtering on a silicon wafer covered with 1 μm SiO₂. The deposition is done in a homemade sputtering tool with a base pressure of less than 5e-9 mbar. The layer structure is substrate / Ta (3) / free layer (d) / Cu (5) / Co₅₀Fe₅₀ (10) / Ta (3) / Ru (7), units in nm. The thickness of the free layer (Ni₈₀Fe₂₀ unless otherwise stated) d is varied.

The multilayer is covered with PMMA which is then patterned in a positive electron beam process. By evaporation and lift-off, aluminum oxide is deposited in the shape of the wires to be fabricated. The aluminum oxide serves as a mask for subsequent patterning by Ar- ion beam etching down to the substrate.

The stripes are electrically contacted by Ti (10) / Au (150) leads in a follow-up liftoff process with prior short Argon ion milling. Unless otherwise stated all measurements are carried out at room temperature in a probe station fitted with an electromagnet whose field can be rotated in the sample plane by 360 ° and a calibrated Hall-sensor. The resistance is measured using I/V measurements. Figure 1(a) shows a SEM image of a 200 nm wide GMR nanowire with contact pads and magneto resistance measurements of a similar wire with a length of 10 μm between the contact pads. The coercive fields are approximately 1 mT for the NiFe

layer and 39 mT for the CoFe electrode, respectively. In order to allow for large currents the copper interlayer is relatively thick resulting in a GMR effect of less than 2 % at ambient temperature. The measurements show a sharp magnetization reversal (fig. 1(b)).

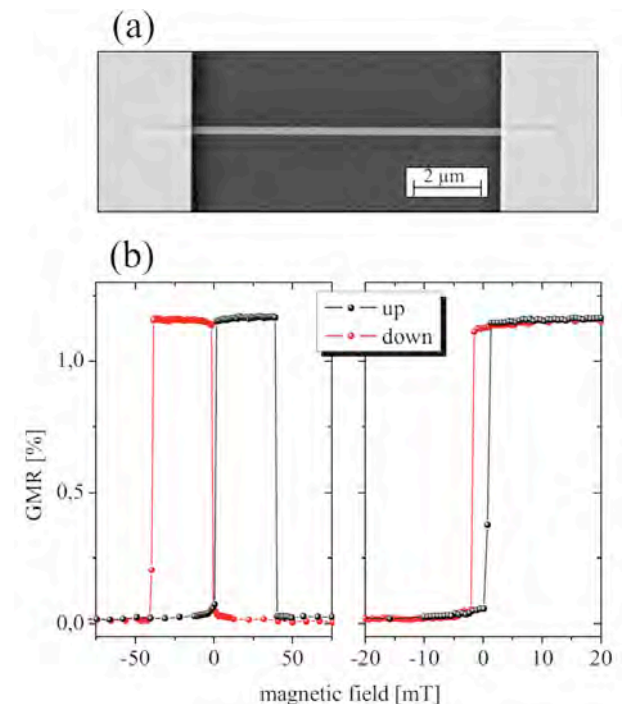


Fig. 1: (a) SEM micrograph of a 200 nm wide GMR stripe similar to the ones under investigation and magneto-resistance measurements (b) (Major loop measurement on the left, a minor loop measurement on the right) of a tapered GMR stripe (200 nm wide, 10 μm long, 3 nm NiFe free layer and 5 nm Cu spacer).

We investigate the current-induced switching by quasi static measurements [1]. We start with a well defined parallel magnetic state (reset) by applying

a large in-plane magnetic field (typically 150 mT) along the stripe. After reducing the magnetic field to zero (< 0.03 mT) both magnetic layers are aligned in parallel (P state), corresponding to the minimum (low) resistance state. The resistance is then measured with a bias voltage resulting in a current of $50 \mu\text{A}$. Subsequently a single $250 \mu\text{s}$ -long current pulse of larger magnitude is applied followed by a second low bias resistance measurement. This sequence is repeated with different pulse magnitudes. Figure 2(a) shows the change in resistance (normalized to the GMR value at zero magnetic field) after the current pulse for a 200 nm wide and $10 \mu\text{m}$ long stripe with a 3 nm thick NiFe electrode. Above a threshold value of an increase in resistance is observed. For the highest current densities the resistance change corresponds to a complete magnetization reversal to the AP state. The current density is calculated assuming that the current flows only in the copper layer. The switching is always reversible by applying the reset field sequence.

The observed behavior can be explained as follows: Most of the current in the wire flows through the Cu layer because of its high conductivity. The current flow generates an Oersted field which is transverse to the wire and points in opposite directions for top and bottom of the copper layer. As a result the magnetizations of the adjacent ferromagnets are laterally rotated out of the wires axis [2] in opposite directions creating massive stray fields which lead to a dipolar coupling favoring an AP magnetization state transverse to the wire (see figure 2(b)). While the pure Oersted field can only rotate the magnetization to a state which is slightly less than perpendicular to the wire, the dipolar coupling can drag the soft layer into a state which is antiparallel to the hard layer and thus rotated by more than 90° with respect to the original parallel state. When the Oersted field is removed, the system relaxes into an AP state with the hard layer's magnetization still pointing in its initial direction. Applying a current to a wire in the AP state in zero magnetic field yields no effect.

We have investigated several factors which affect the critical current density I_{crit} , such as free layer thickness, width of the PSV wire and small external magnetic fields.

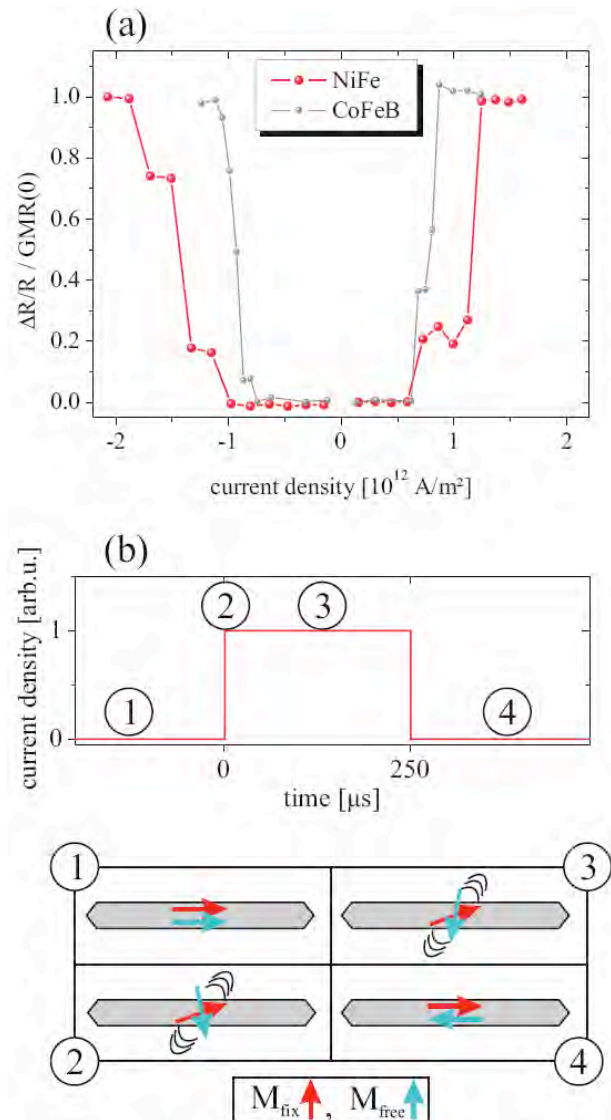


Fig. 2: (a) Zero field current-induced magnetization reversal of PSV stripes via a single shot measurement technique after reset at -150 mT. Results for NiFe (200 nm wire) and CoFeB (300 nm wire with 8 nm Cu layer) free electrodes are shown. (b) Schematic drawing the current pulse and the corresponding magnetization directions during the reversal process.

We find that the critical current density increases strongly with the free layer thickness. I_{crit} increases by a factor of 4, when increasing the free layer thickness from 3 to 5 nm. The dependence of the critical current density on the wire width is less pronounced, although the I_{crit} is reduced by almost 50 % when the structure width is increased from 200 nm to 500 nm. Small external magnetic fields

along the wire affect the current density depending on the direction of the field. For fields that favor the P state the critical current density is increased, for reversed fields it is decreased. For large external fields the switching can only be shown for fields favoring the AP state (reduction of critical current density).

Obviously a number of side effects must be considered which can lead to similar behavior. By various experiments we have excluded the introduction of domain walls by the Oersted field of the leads, thermally induced spin transfer torque, Current induced motion of domain walls which might be present in the wires and also thermal heating which might lead to a relaxation into the antiparallel state if the Curie temperature is exceeded.

The same switching phenomenon is observed in 3 nm thick $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}$ free electrodes in zero magnetic field. Critical current densities of $2.3 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$ for full magnetic reversal of the free layer were measured for 150 nm wide stripes with a free layer thickness of 3 nm. In 300 nm wide stripes with 8 nm Cu we find critical current densities as low as $0.9 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$ (see figure 2(a)).

Although simulations show that the Oersted fields may be responsible for the switching, another possible contribution must be discussed which cannot be ruled out in these experiments. For a parallel orientation of the magnetizations electrons flowing in the copper layer are expected to have a high or low scatter probability at the interface between copper and the adjacent magnetic material. As a consequence the backscattered electrons are spin polarized opposite to the magnetic material. This corresponds to an explanation of GMR based on a Fuchs-Sondheimer description of transport in thin metal layers [3], [4]. These spin polarized electrons may exert a torque on the magnetization of the free magnetic layer when they are scattered at the Cu / free FM interface leading to a spin transfer torque as has been observed in vertical nanostructures. For symmetry reasons this in-plane spin transfer torque has an effect fundamentally different from the one in vertical structures. In vertical GMR structures the STT either favors the parallel or the antiparallel state depending on the current direction. In a lateral structure, however, the scattering of elec-

trons between the two layers always favors the antiparallel alignment and is thus undistinguishable from the Oersted field based switching. Most likely the observed effect is merely a combination of the two mechanisms. It may be possible to distinguish between the two by carrying out experiments with exceedingly thick Cu interlayers, however, at the cost of a minute magneto resistance and maybe even a reduced magnetic coupling between the two magnetic layers.

In conclusion, we demonstrate that PSV nanostructures with very thin free electrodes can be switched from the P to the AP state by Oersted field effects. The critical current density in zero magnetic field for NiFe (CoFeB) electrodes is found to be in the range of $1.5 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$ ($2.3 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$) for 200 (150) nm wide stripes. Even small external magnetic fields can reduce the current density to in our experiment (NiFe electrode). As a consequence one should keep in mind that the influence of the Oersted fields might be dramatic for in-plane transport experiments with very thin free layers in PSV structures and can even lead to an unwanted reversal of the magnetization. Especially when investigating domain walls special care is needed to separate Oersted field from spin torque effects.

- [1] O. Boule *et al.*: Mater. Sci. Eng. R **72** (2011) 159.
- [2] V. Uhlir *et al.*: J. Phys. Condens. Matter **24** (2012) 024213.
- [3] K. Fuchs: Proc. Cambridge Phi. Soc. **34** (1938) 100.
- [4] E. Sondheimer: Adv. Phys. **50** (2001) 499.

α -Lac Protein Nanoparticles-Based Hybrid Nanobiocomposites

P. Esmaeilzadeh¹, F. Heyroth², B. Fuhrmann², T. Groth¹

¹Biomedical Materials Group, Department of Pharmaceutical Technology and Biopharmacy, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099, Halle (Saale), Germany

²Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099, Halle (Saale), 06009, Germany

Surface tailoring with biomolecules at the nanometer scale is a very active field of research which benefits from new developments in nanoparticle (NP) fabrication. Large surface-to-volume ratio, high surface reactivity, high catalytic efficiency and strong adsorption ability make NPs ideal candidates for the engineering of surfaces for biomedical applications ranging from molecular diagnostics [1] to advanced platforms for cell adhesion and motility studies [2].

Herein, the formation of new protein-based bi-nanocomposites (BNCs) was investigated. In this three-dimensional complex, high cysteine content α -Lac NPs were used as nanofillers for the first time. The two polyacrylate units, poly (methyl methacrylate-co-methacrylic acid) (P(MMA-co-MAA)) and poly (acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt provided free reactive ligands allowing the formation of multipoint cross-linked polymer-protein NPs anchored to silicon oxide surfaces. The structure and properties of the nanocomposites were explored by scanning electron microscopy (SEM), dark field light microscopy, Raman, and UV-Vis absorption spectroscopy.

The efficiency of distribution of NPs within the polymer matrix was first viewed with dark field microscopy (Leica DMR, Wetzlar, Germany). For this reason the composite was spread on silicon slides. The morphology of the nanocomposites (deposited on a Si wafer) was further examined with the SEM XL30 ESEM FEG (Tempe, Arizona) in high vacuum mode. Sputter coating of samples with a few nanometer Au/Pd layer was carried out with a Cressington sputter coater using Ar sputter gas at 0.05 mbar. Presence of protein NPs in polymer matrix and formation of hybrid structures was also studied by Raman microscopy from Horiba Jobin

Yvon (Edison, NJ) equipped with 633 nm laser for exciting the sample spectrometer with a resolution of about 1 cm^{-1} . The α -Lac NPs and corresponding nanocomposite latex were also analyzed by UV-Vis spectra of thin films on quartz slides which were measured with a fiber spectrometer Black-Comet C-SR-50 (Stellarnet Inc. Tampa, Florida) combined with a UV-Vis light source with deuterium and halogen lamp (Mikropack GmbH, Ostfildern, Deutschland) within $\lambda=200\text{-}1080\text{ nm}$ in transmission mode.

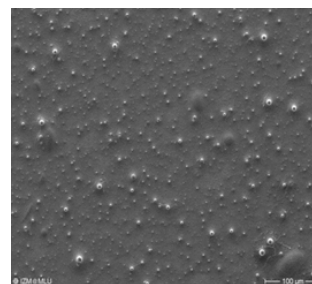


Figure 1: The mode of distribution of α -Lac NPs within/on the P(MMA-co-MAA) matrix by SEM analysis.

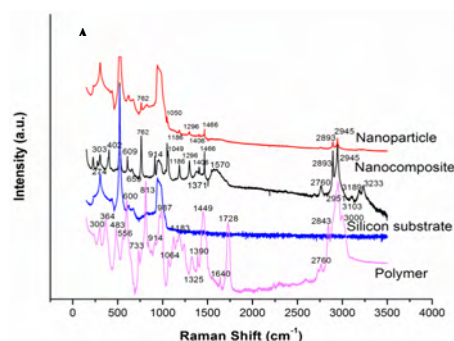


Figure 2: The Raman spectrum of the α -Lac NPs and NPs/P(MMA-co-MAA) nanocomposite with selected band assignments that represent details of

the chemical monitoring of their crystalline structures.

Oral presentation at the "International Conference on Diffusion in Solids and Liquids" June, 2013, Madrid (Spain).

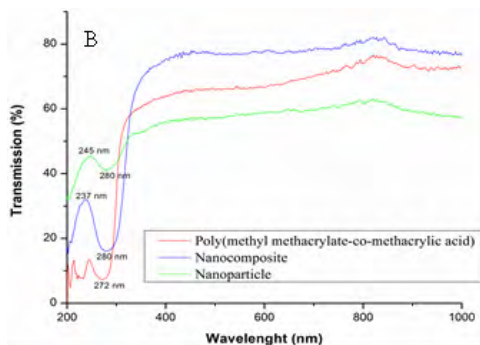


Figure 2: Absorption spectrum of the protein NPs on quartz substrate in UV-Vis transmission mode shows a characteristic absorption at 280 nm wavelength which was intensified in the nanocomposite. This image belongs to α -Lac NPs and NPs/P(MMA-co-MAA) nanocomposite.

The findings showed that P(MMA-co-MAA) and P(AM-co-AA) potassium salts were effective host matrices for tethering α -Lac NPs on solid substrates as nanocomposites. It was demonstrated that incorporation of NPs into 3D polymeric matrix led to properties which were not found in either of the pure NPs and polymers. The synthesis of these new bio-nanocomposites was attributed to the compatibility between α -Lac NPs and the selected polymers, probably based on electrostatic attraction and hydrogen bonding interactions. Hence, there is no need for any external coupling agent and/or surfactants for dispersion of NPs in/on the polymer matrix.

- [1] K. K. Jain: Applications of Nanobiotechnology in Clinical Diagnostics. *Clinical Chemistry* 53(11): 2002-2009.
- [2] H. Lee, Y. Jang, J. Seo, J. Nam, K. Char: *ACS Nano* 5 (2011) 5444.

Relevant congress contributions:

Conducting the wet-chemical Sol-gel assembly of α -Lactalbumin Protein Nanoparticles towards a topographical nano-bio-template.

P.Esmaeilzadeh¹, G. Hause², F.Heyroth³, B.Fuhrmann³
T. Groth^{*1}

Comparative study of multilayer formation from biopolymers by ion pairing and covalent binding

Mingyan Zhao¹, Frank Heyroth², Bodo Fuhrmann², Thomas Groth¹

¹Biomedical Materials Group, Department of Pharmaceutical Technology and Biopharmacy, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099, Halle (Saale), Germany

²Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099, Halle (Saale), 06009, Germany

Layer-by-layer (LbL) deposition of naturally occurring biopolymers is an attractive technique for building up multilayer thin films with tailored structures and composition [1, 2], which is based mainly on ion pairing and hydrogen bonding. Naturally derived polymers such as collagen I (Col I) and glycosaminoglycans (GAG) are attractive candidates for LbL film preparation. However, polyelectrolyte (PEL) film built-up with polysaccharides and proteins occasionally has the problem of reduced stability under physiological conditions (pH, ionic strength) [2]. Thus, native chondroitin sulfate (CS) and hyaluronic acid (HA) were oxidized to generate dialdehydes (oCS and oHA) as reactive groups that form covalent bonds with pendant amino groups of proteins like Col I, which may improve the stability of PEM without negative impact on bioactivity of biopolymers like Col I.

A comparative study between the assembly of multilayers from native (n) and oxidized (o) GAGs with Col I was carried out here, in which 4 bilayers were formed on top of poly(ethylene imine) (PEI) with Col I as the terminal layer: P(nCS-Col I)₄; P(nHA-Col I)₄; P(oCS-Col I)₄; P(oHA-Col I)₄. The layer thickness was measured with the M-2000[®] Ellipsometer (J.A. Woollam Co., Lincoln, USA). Surface features like surface topography were investigated with atomic force microscopy (AFM) Nano-R[®] (Pacific Nanotechnology Inc., Santa Clara, USA).

The thickness of PEM was determined *in situ* in a hydrated state using the flow chamber. As depicted by Figure 1, the thickness of the oHA-based system showed the highest value due to the increased aldehyde group binding sites and a larger amount of water content. In addition, the decrease in layer thickness after PBS washing, which corresponds to the loss of material, was lower in case of oGAG-

based PEM, which supports the idea of an improved stability of PEM assembled with additional covalent binding.

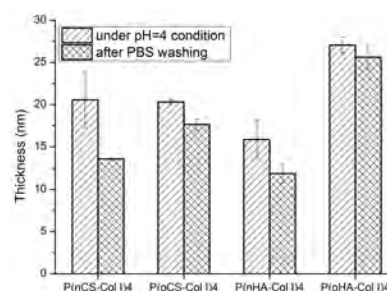


Figure 1: Polyelectrolyte multilayer film thickness before and after PBS washing. Results are means \pm SD of three independent experiments

The topography of PEM surfaces with Col I as terminal layer was observed with AFM at dry state. The morphology of the PEM was highly dependent on the type of GAG as well as the mechanism (covalent binding or ion pairing) of the multilayer formation. As shown in Figure 2b and 2d, the fibrillar structure of the oGAG-based PEM were preserved and very similar to the structure of non-covalently bound nGAG-based PEM [2a and 2c], with Col I fibers randomly organized. These results indicated no damage of Col I fibrillogenesis activity in the case of covalent binding between Col I and oGAG. It is also interesting to note that the well-distinguished interconnected Col I fibrils were found in both P(nCS-Col I)₄ (2c) and P(oCS-Col I)₄ (2d) PEM. However, there was only a small quantity of short fibrils in both P(nHA-Col I)₄ (2a) and P(oHA-Col I)₄ (2b) PEM.

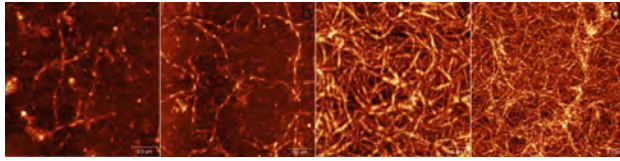


Figure 2: AFM images of the outermost Col I layer, (a) P(HA-Col I)₄, (b) P(oHA-Col I)₄, (c) (CS-Col I)₄, (d) P(oCS-Col I)₄. Scan size of all images was (3×3) μm².

These findings demonstrated that the covalent binding with oGAG increased the stability of PEM at physiological pH conditions and had no major effect on the fibrillogenesis of Col I, while the type of GAG seemed to be important for that.

- [1] M. Niepel, D. Peschel, T. Groth *et al.*: *Biomaterials*. **30** (2009) 4939.
- [2] N. Aggarwal, N. Altgärde, S. Svedhem *et al.*: *Macromol. Biosci.* **13** (2013) 1327.
- [3] R. F. Mhanna, J. Vörös, M. Zenobi-Wong: *Biomacromolecules*. **12** (2011) 609.

The investigations were supported by the European Union Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under grant agreement number NMP4-SL-2009-229292 (Find & Bind) and the CSC program of the Chinese Government

Relevant contributions to congresses in 2013 as part of the collaboration:

Mingyan Zhao, Lihua Li, Yuan Yang, Frank Heyroth, Changren Zhou, Thomas Groth: Comparative study of multilayer formation from biopolymers by ion pairing and covalent bonding, Oral presentation at the Summer School on Biomaterials and Regenerative Medicine. 8-12. July, 2013, Riva del Garda, Italy

Mingyan Zhao, Lihua Li, Yuan Yang, Frank Heyroth, Changren Zhou, Thomas Groth: Formation of multilayers from collagen I and glycosaminoglycans by ion pairing and covalent bonding. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien (DGBM), 26.-28. September, 2013, Erlangen, Germany

Relevant awards 2013 as part of the collaboration:

Student travel award at the symposium "Summer School on Biomaterials and Regenerative Medicine", 8.-12. July 2013, Riva del Garda, Italy

Herstellung von organischen Spin-Ventilen mit lateralen Abmessungen im sub-Mikrometer-Bereich

Robert Göckeritz¹, Nico Homonnay¹, Alexander Müller¹, Tim Richter¹, Bodo Fuhrmann², Georg Schmidt^{1,2}

¹ FG Nanostrukturierte Materialien, Institut für Physik, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle (Saale)

² Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle (Saale)

Um die physikalischen Grundlagen des Ladungsträgertransports in organischen Spin-Ventilen näher zu untersuchen, wurde ein neuer Herstellungsprozess entwickelt, der die Fertigung von Organischen Spin-Ventilen mit einer aktiven Fläche von weniger als $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ erlaubt. Messungen zeigen für die hergestellten kleinflächigen Bauteile Magnetowiderstandseffekte von mehr als 20%.

Bauelemente auf Basis von organischen Materialien sind aussichtsreiche Kandidaten für z.B. kostengünstige und biegsame Speicherelemente wie sie u.a. in RFID-Etiketten Verwendung finden können. Als Grundelement zur Realisierung solcher Anwendungen steht in der aktuellen Forschung das sog. Spin-Ventil. Eines der etablierten Bauelemente der Spintronic auf Basis von anorganischen Materialien sind GMR und TMR (Giant- bzw. Tunneling-Magneto-Resistance)-Sensoren, wie sie z.B. seit mehr als 15 Jahren in Festplattenleseköpfen Verwendung finden und maßgeblich für deren schnell anwachsende Speicherdichte verantwortlich waren.

In organischen Spin-Ventilen (OSV) ist eine organische Schicht von einigen Nanometer Dicke von zwei ferromagnetischen Elektroden umgeben, während ein Strom senkrecht durch das Schichtsystem fließt. Je nach relativer magnetischer Ausrichtung der beiden verschiedenen Elektroden kann ein hoher oder niedriger Widerstand am Bauteil gemessen werden, welcher bei Abschaltung des Magnetfeldes erhalten bleibt.

Seit der ersten Realisierung solcher OSV in den frühen 2000er Jahren sind die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen noch nicht hinreichend gut erklärbar. Zur Debatte steht hierbei die

Frage, ob der Stromfluss hauptsächlich homogen verteilt durch die organische Zwischenschicht fließt, oder ob die Ladungsträger vor allem durch lokal stark eingegrenzte sog. *pinholes* oder Filamente durch die Organik übertragen werden.

Um diese Fragestellung näher zu untersuchen wird im FG Nanostrukturierte Materialien der Ansatz verfolgt, die aktive Fläche der Bauteile von üblicherweise mehr als $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ auf weniger als $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ zu verkleinern. Dafür war die Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens notwendig, da die direkte Strukturierung von organischen Schichten große Probleme bereitet.

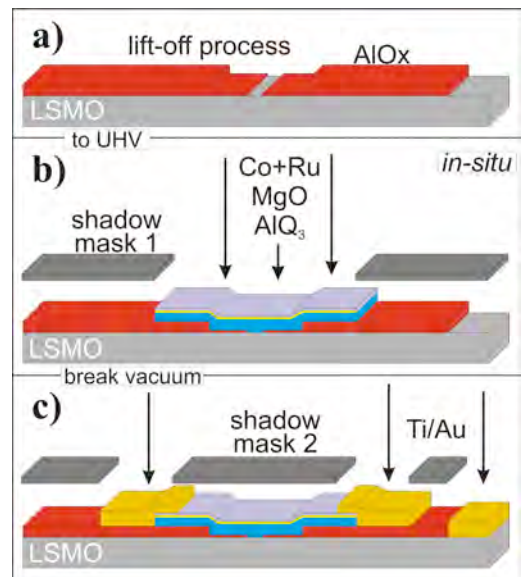


Abb. 1: Schematischer Ablauf des entwickelten Prozesses zur Herstellung von organischen Spin-Ventilen mit lateralen Dimensionen der aktiven Fläche von weniger als 500nm.

Bei der Bauteilherstellung (Abb. 1) dient als untere ferromagnetische Elektrode eine 20nm $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schicht, die mittels *Pulsed-Laser-Deposition* auf ein SrTiO_3 -Substrat aufgewachsen wird. Bei dem entwickelten Prozess wird die aktive Fläche des Bauteils durch die Strukturierung einer isolierenden Al_2O_3 -Schicht mittels optischer und Elektronenstrahl-Lithografie erzeugt. Anschließend wird die Organik (AlQ_3) durch eine großflächige Schattenmaske im Ultrahochvakuum durch thermisches Verdampfen abgeschieden, gefolgt von der oberen ferromagnetischen Cobalt-Elektrode, welche mit einer Dicke von 20nm durch DC Sputtern abgeschieden wird. Das fertige Spin-Ventil inklusive Titan/Gold-Kontakte ist in Abbildung 2 abgebildet.

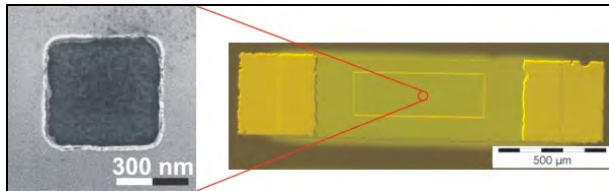


Abb. 2: Links: SEM Aufnahme der kleinsten hergestellten aktiven Fläche (innen LSMO, außen Al_2O_3). Rechts: Lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme des gesamten Bauteils.

Zunächst wurden mit diesem Prozess herkömmliche großflächige Bauteile mit aktiven Flächen von $200 \times 100 \mu\text{m}^2$ und einer Organikdicke von ca. 65nm hergestellt und elektrisch charakterisiert. Daran anschließend wurden OSV hergestellt, die nun eine wesentlich verkleinerte aktive Fläche bis hin zu $500 \times 500 \text{nm}^2$ aufweisen. Um diese sinnvoll charakterisieren zu können, war es nötig auch die Dicke der organischen Zwischenschicht zu verringern, da sich der Widerstand des Bauteils entsprechend der verkleinerten Fläche sonst auf mehr als $10 \text{G}\Omega$ erhöht.

Als Demonstration, dass es mit dem entwickelten Herstellungsprozess möglich ist funktionierende Spin-Ventile mit einer Abmessung von weniger als einem Mikrometer herzustellen, ist in Abbildung 3 eine Messung des Magnetowiderstands (MR) eines der hergestellten 500nm -Bauteile dargestellt. Hierbei ist für eine Temperatur von 4K und einer

angelegten Spannung von 10mV der Widerstand über das angelegte *in-plane*-Magnetfeld aufgetragen, wobei hier eine Dicke der organischen Schicht von ca. 12nm verwendet wurde. Deutlich ist das Schalten zwischen einem hohen und einem niedrigeren Widerstandswert zu erkennen, wobei dies einer Effektgröße von -20% entspricht. Dieses Schaltverhalten gleicht den typischen MR Messungen von großflächigen OSV in Veröffentlichungen.

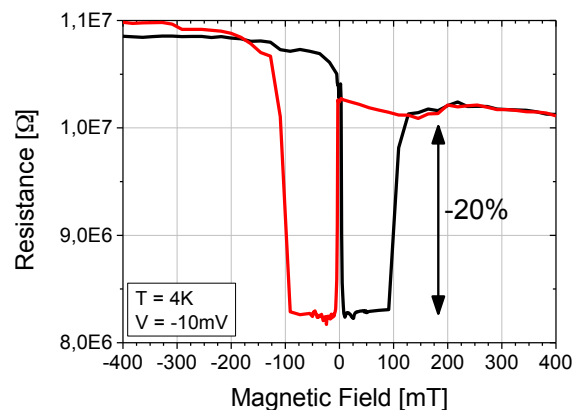


Abb. 3: Messung des Magnetowiderstands eines OSV mit aktiver Fläche von $500 \times 500 \text{nm}^2$.

Interessant ist die Tatsache, dass ein großflächiges OSV auf der gleichen Probe und somit mit der gleichen Organikdicke von 12nm kein nennenswertes MR aufweist. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass die dünne organische Schicht auf einer großen Fläche wesentlich anfälliger für Kurzschlüsse durch die Schicht ist, welche das Auftreten eines MR-Effektes verhindern kann.

Weiterhin wird das Auftreten von Fast-Kurzschlüssen (*pinholes*) oder Filamenten als eigentlicher Entstehungsort von MR-Effekten in organischen Spin-Ventilen diskutiert. Im Rahmen zukünftiger Untersuchungen werden mit dem entwickelten Herstellungsverfahren weitere Bauteile mit verschiedenen aktiven Flächen hergestellt, die eine detailliertere Aussage über das mögliche Auftreten sowie die statistische Verteilung der *pinholes* oder Filamente durch die organische Schicht erlauben werden.

Die Forschung, die zu diesen Ergebnissen geführt hat, wurde finanziell gefördert durch das Seventh Framework Programme „HINTS“ der Europäischen Kommission (FP7/2007-2013) unter der Bewilligungsnummer 263104.

Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for inflammatory response

Guoying Zhou¹, Frank Heyroth², Bodo Fuhrmann², Thomas Groth¹

¹Biomedical Materials Group, Department of Pharmaceutical Technology and Biopharmacy, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099, Halle (Saale), Germany

²Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099, Halle (Saale), 06009, Germany

Self-assembled monolayers (SAM) are a useful tool to tailor material surface properties to obtain a desired molecular composition [1, 2]. SAM of organosilanes have been widely used as model surfaces to study the effect of surface chemistry on protein adsorption and cellular behavior [3-5]. Here, we have used four different silanes to obtain SAMs altering the surface properties. These surfaces were then used as model surfaces to study inflammatory responses.

The formation of SAM was performed according to previous work [3, 4] with slightly modification. CH₃-terminated surfaces were generated by immersion of clean glass or silicon wafers in a 5% (v/v) solution of chlorodimethyloctadecylsilane (ODS) in n-hexane for 16 h at room temperature. Then, the surfaces were washed with n-hexane (2×5 min), ethanol (2×5 min), ultrapure water (6×5 min) and dried with a stream of nitrogen. NH₂, epoxy and COOH terminated surfaces were obtained by immersion of clean glass or silicon wafers in 1% (v/v) solution of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) and triethoxysilylpropyl succinic anhydride (TESPSA), respectively, in ethanol for 16 h at room temperature. After that, the surfaces were rinsed extensively with ethanol, washed with ultrapure water (10×5 min) and dried with nitrogen. The epoxy-terminated surfaces were further modified to produce OH-terminated surfaces by immersion in 100 mM HCl at 80°C for 1 h. Figure 1 shows the scheme for preparation of the SAM surfaces.

The surface wettability was conducted by water contact angle device OCA 15 plus device (Dataphysics, Filderstadt, Germany). The thickness of the different SAM was determined using scan-

ning ellipsometry (M-2000® Ellipsometer (J.A. Woollam Co., Lincoln, USA).

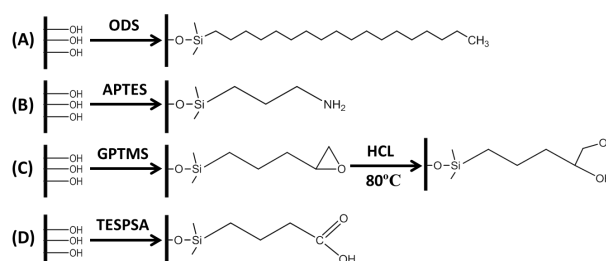


Figure 1: Scheme for preparation of SAM.

The dynamic water contact angle measurement showed that SAM terminated with –CH₃ produced hydrophobic surfaces with advancing contact angle $\theta_a \sim 106^\circ$, while those with –NH₂ and epoxy formed moderately wettable surfaces with $\theta_a \sim 53^\circ$, and those with –COOH created wettable surfaces with $\theta_a \sim 33^\circ$. After modification with HCl, θ_a of the epoxy surfaces decreased from 54° to 38° , which indicates the transformation of epoxy to hydrophilic OH groups.

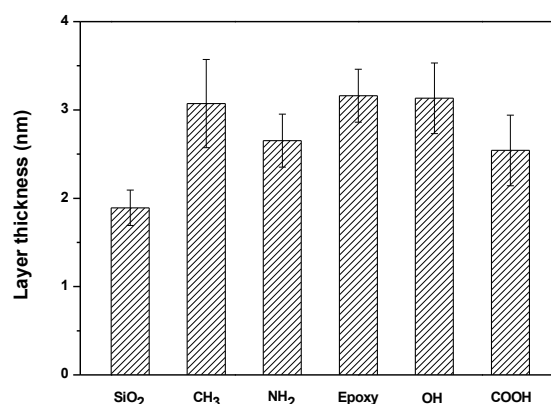


Figure 2: Ellipsometry thickness of bare silicon and different SAM surfaces.

The thickness of bare silicon and different SAMs was tested by ellipsometry measurement. First, the oxide layer of the bare silicon wafer was measured and set as the base layer. Figure 2 shows the evolution of the thickness upon binding of the different silanes to the silicon oxide layer. Thereby, amino-terminated SAM had a thickness of about 0.76 nm, while hydroxyl-terminated SAM generated from epoxy-terminated surfaces had a similar thickness of about 1.2 nm as the pristine epoxy-terminated surfaces. Further, the carboxyl-terminated SAM were about 0.65 nm thick. The reported thickness values were quite consistent with previous studies [3]. However, the thickness of methyl-terminated surfaces was only about 1.18 nm, which was quite lower than the theoretical value (~2.6 nm). This is probably due to less ordered of monolayer formation.

The surface wettability and thickness studies confirmed the formation of different SAM surfaces. However, the ellipsometry measurements showed that the thickness of CH₃ surface was much lower than expected, which reveals the formation of less ordered monolayers.

- [1] E. Ostuni, R. G. Chapman, R. E. Holmlin, S. Takayama, G. M. Whitesides: *Langmuir* **17** (2001) 5605.
- [2] A. Ulman: *Chem Rev.* **96** (1996) 1533.
- [3] N. Faucheux, R. Schweiss, K. Lutzow, C. Werner, T. Groth: *Biomaterials* **25** (2004) 2721.
- [4] N. Faucheux, R. Tzoneva, M. D. Nagel, T. Groth: *Biomaterials* **27** (2006) 234.
- [5] G. Altankov, K. Richau, T Groth: *Materialwiss Werkst.* **34** (2003) 1120.

This study was supported financially by the CSC program of the Chinese Government

Proof of successful surface modification of nanofillers with metal catalysts via EDX and FE-SEM measurements

Wolfgang H. Binder, Anja Stojanovic, Ali Shaygan-Nia, Wilton Osim, Sravendra Rana

Chair of Macromolecular Chemistry, Institute of Chemistry, Division of Technical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Natural Science II, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle (Saale) D-06120, Germany

The EU-IASS project (Improving the Aircraft Safety by Self-Healing Structure and Protecting Nanofillers) highlights the immobilization of different catalysts onto the surface of nanofillers (CNT/graphene) and subsequent evaluation of the obtained immobilized catalysts for the application in self-healing processes. For this purpose the activity of the immobilized catalysts has been tested both in model ROMP and click reaction. Obtained results revealed a high applicability of the immobilized catalysts for self-healing processes. The immobilization of different types of catalysts (Ru, Cu) onto the surface of nanofillers was confirmed via EDX and FE-SEM analysis which were conducted in cooperation with the Interdisciplinary Center of Materials Science (CMAT) of the MLU.

The objective of the current project is to modify the nanofillers (CNT/graphene) with different catalysts (Ru, Cu) and further use these metal particles decorated nanofillers for the preparation of self-healing thermosetting composite materials.

For structural applications, such as aeronautic materials, self-healing systems are of great interest because they would allow to overcome not only some difficulties connected to damage diagnosis, but also the appropriate interventions to restore the material functionality [1]. The requirements on these new developed materials are on the one hand to achieve a stabile linkage of the catalyst onto the nanofillers surface without loss of activity, and on the other hand to maintain or facilitate other favorable properties like high conductivity, good thermal stability and good dispersibility of the functionalized nanofiller into the polymer matrix. Use of functionalized nanofiller as conductive network and catalyst support to host a self-healing catalyst is a

revolutionary approach that would lead to the creation of novel generation of materials with desired properties.

In general we followed two approaches for the immobilization of the catalysts onto the surface of nanofillers for self-healing processes. In the first approach the immobilization of Ru-based catalysts suitable for self-healing based on the ring opening metathesis polymerization (ROMP) is aspired. In the second approach the immobilization of Cu(I)-based catalyst suitable for self-healing processes based on alkyne/azide “click” reaction is pursued. In order to achieve these goals various synthetic procedures have been developed and optimized to achieve efficient bonding of desired catalysts onto CNTs and graphene sheets. Figure 1 describes a schematic route towards the immobilization of Ru and Cu-based catalyst onto the surface of nanofillers. In case of Ru immobilized nanofillers, a three-step synthetic route was employed, where a ligand containing three norbornene moieties capable for binding of a Ru-based catalyst was chemically attached to the COOH groups onto the surface of the nanofillers. In the second approach, immobilization of Cu(I) catalyst onto the surface of CNT/graphene via imidazole-based ligands was achieved. In order to attach an imidazole-based ligand the surface of nanofiller has to be modified by attachment of azide functional groups. Subsequently the imidazole-based ligand was anchored to CNTs via the azide/alkyne “click” reaction.

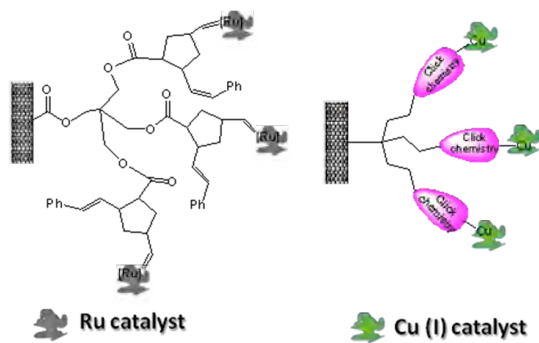


Figure 1: Immobilization of different catalysts onto the surface of nanofillers.

The obtained materials have been extensively characterized confirming the successful immobilization of different Ru and Cu based catalysts onto the surface of nanofillers. The morphology of functionalized nanofillers was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The pristine CNTs show smooth and tabular morphology, whereas well distributed metal particles were observed for the catalysts immobilized CNTs. The same phenomenon was observed for the different catalyst functionalized graphene oxide. The chemical composition of the nanofillers could be analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) [2]. Figure 2 shows the captured EDX image of Ru catalyst decorated CNT (Fig 2a), as well as Fig. 2b shows the Cu catalyst immobilized chemically reduced graphene oxide. The signals of C and O were observed for the pristine nanofillers. For the catalysts immobilized nanofillers, the EDX spectra revealed the presence of C, Ru and Cu signals, and proof that way the successful modification of nanofillers with the metal catalysts.

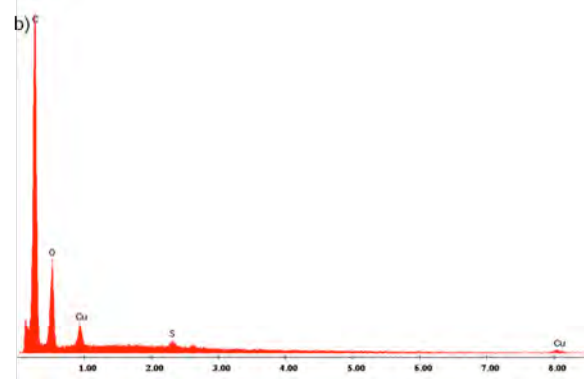
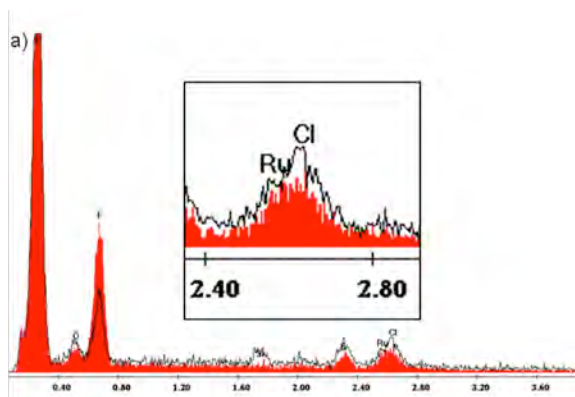


Figure 2: EDX spectrum for Ru catalyst immobilized on CNTs (a), and Cu catalyst immobilized on graphene oxide (b).

Subsequently, the obtained immobilized catalysts have been evaluated for the application in self-healing processes, and their activity has been tested both in model ROMP and “click” reaction as well as in a presence of the epoxy matrix. Obtained results revealed a high applicability of the immobilized catalysts for self-healing processes.

[1] W. H. Binder: *Self-Healing Polymers: From Principles to Applications*. Weinheim: Wiley-VCH 2013.

[2] S. Rana, S. D. Kim, J. W. Cho: *Polym. Adv. Technol.* **24** (2013) 609.

Acknowledgements:

EU-IASS project: Improving the Aircraft Safety by Self-Healing Structure and Protecting Nanofillers; The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/20072013) under grant agreement no. 313978. For more information see <http://www.iass-project.eu/>

Related publications:

A. Stojanovic, A. Shaigan, S. Rana, W. H. Binder: Optimizing Cu(I) catalysts onto nanoparticles for enhanced reactivity in self healing polymer. 4th International Conference of Self-healing Materials (ICSHM 2013). June 16, 2013, Ghent, Belgium.

Abscheidung von Eisen-Nanopartikeln auf Kohlenstoffvliesen als Vorläufer für die Herstellung strukturierter Elektroden

Mathias Kühhirt, Michael Bron

Naturwissenschaftliche Fakultät II, Institut für Chemie, Technische Chemie erneuerbarer Energien, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, von-Danckelmann-Platz 4, 06120 Halle (Saale)

Die elektrochemische Energiewandlung, d.h. die Wandlung chemischer in elektrische Energie und zurück, gewinnt im Rahmen einer Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Energien zunehmend an Bedeutung. Im Zentrum elektrochemischer Energiewandler stehen Elektroden, an denen der eigentliche Wandlungsschritt abläuft. Um diesen möglichst effizient zu gestalten, müssen die Elektroden neben einer hohen Aktivität auch eine geeignete Strukturierung aufweisen, d.h. sie müssen eine hohe Oberfläche und eine gute Zugänglichkeit für Reaktanden bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit aufweisen.

Zur Herstellung strukturierter Elektroden gehen wir von einem bottom-up-Ansatz aus [1]. Als Substrate werden Kohlenstoffvliese genutzt, wie sie z.B. in Niedertemperatur-Brennstoffzellen als Gasdiffusionslagen eingesetzt werden. Auf diese werden Eisen-Nanopartikel als Katalysatoren für ein anschließendes Wachstum von Kohlenstoffnanofasern elektrochemisch abgeschieden. Die elektrochemische Abscheidung wird mittels einer Doppelpuls-methode durchgeführt, d.h. es werden zwei aufeinanderfolgende Pulse genutzt, wobei jeweils sowohl die Pulsdauer (t) als auch das Potential (E) variiert werden können. Dies ermöglicht eine genaue Steuerung des Prozesses.

Zuerst wird ein kurzer Nukleationspuls (NP, nucleation pulse) genutzt, um Kristallisationskeime auf dem Vlies zu bilden. Ein anschließender Wachstumspuls (GP, growth pulse) erlaubt ein Anwachsen dieser Keime zu Eisen-Nanopartikeln. Durch geeignete Bedingungen ist es möglich, Nanopartikel mit definierter Größe und Dichte auf dem Vlies abzuscheiden, wobei für unsere Zwecke eine maximale Dichte mit möglichst kleinen Partikeln angestrebt wird.

Zur Charakterisierung der Proben ist die Raster-elektronenmikroskopie (REM) das Mittel der Wahl, da aufgrund des starken Kohlenstoffhintergrunds keine Röntgenbeugung (XRD) möglich ist.

Abbildung 1 zeigt exemplarisch eine REM-Aufnahme, auf der sowohl die Fasern des Vlieses als auch die abgeschiedenen Eisen-Partikel in ihrer kubische Struktur gut zu erkennen sind.

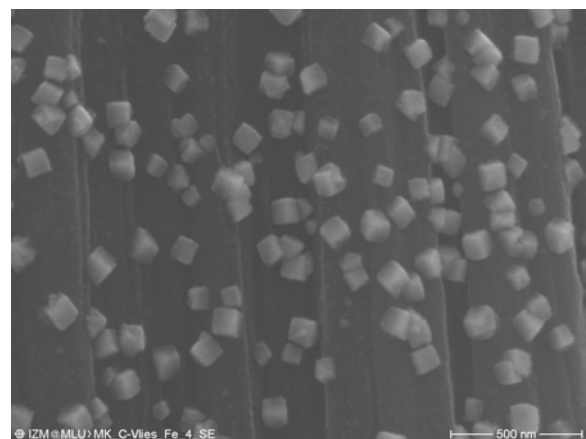


Abb. 1: REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen Eisen-Nanopartikeln auf einem Kohlenstoffvlies.

Der Durchmesser der Nanopartikel lässt sich maßgeblich durch die Pulsdauer des Wachstumspulses einstellen. So werden die Partikel mit kürzerer Dauer kleiner und streben einem unteren Grenzwert zu, der bei ca. 30 nm liegt (Abbildung 2). Hierbei wurde der NP für alle vier Proben gleich gehalten ($t_{NP} = 0,2$ s; $E_{NP} = -1,9$ V) und lediglich die Dauer des Wachstumspotentials (t_{GP}) variiert ($E_{GP} = -1,6$ V).

Ueda et al. haben als mögliche Ursache für das Auftreten eines Grenzwertes vorgeschlagen, dass auf Grund des Wechsels von Nukleations- zu

Wachstumspotentials eine Mindestgröße der Kristallitkeime nötig ist, damit diese wachsen können, andernfalls lösen sie sich auf [2]. Das bedeutet weiterhin, dass es nicht möglich ist, mittels dieser Pulsmethode Eisen-Nanopartikel mit Durchmessern kleiner 30 nm zu erzeugen.

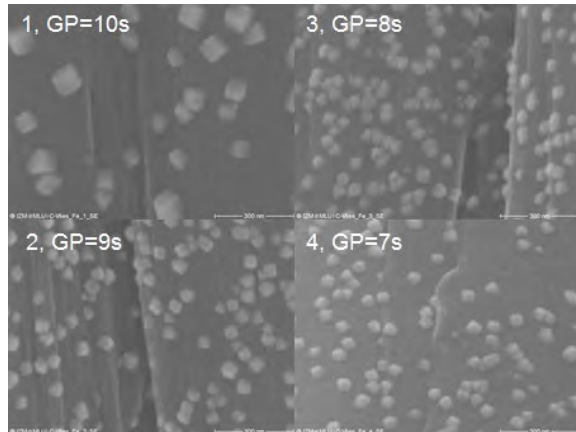


Abb. 2: Einfluss der Pulsdauer des Wachstumspulses (GP) auf die Größe der Nanopartikel.

Die Partikeldichte ist direkt abhängig vom Nukleationspotential (E_{NP}). So steigt die Partikelanzahl mit stärker negativem Potential. Auch hier wurde das Wachstumspotential gleich gehalten ($t_{GP} = 10$ s; $E_{GP} = -1,7$ V). Die Dauer des Nukleationspulses beträgt in beiden Fällen 0,2 s (Abbildung 3).

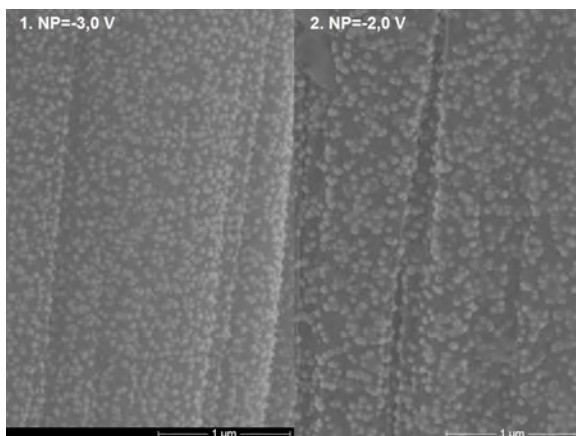


Abb. 3: Einfluss des Potentials des Nukleationspulses (NP) auf die Partikeldichte.

Die Reduktion von Fe^{2+} zu elementaren Eisenpartikeln geht immer einher mit einer Wasserstoffentwicklung, wobei intermediär auftretende Fe^I -Spezies diese katalysieren. Weiterhin besitzt die

Eisenreduktion ein großes Überpotential welches überwunden werden muss, sodass erst bei tieferen Potential quantitativ Eisen abgeschieden wird, da sonst die Wasserstoffentwicklung überwiegt [3]. Dies erklärt die höhere Partikelzahl bei stärker negativen Nukleationspotentialen. Da die Reaktion im wässrigen Medium stattfindet, muss dabei immer die Wasserstoffentwicklung beachtet werden, welche mit negativeren Potentialen ebenso zunimmt.

Wir konnten somit zeigen, dass es möglich ist, Eisen-Nanopartikel gezielt und kontrolliert auf einem Kohlenstoffvlies abzuschneiden. Der Einfluss des Nukleations- sowie Wachstumspulses wird deutlich. Die elektrochemische Doppelpulsabscheidung ist eine geeignete Methode zur Erzeugung von Nanopartikeln. Damit ist der erste Schritt auf dem Weg zu hierarchisch strukturierten Elektroden erfolgreich etabliert. Weitere Untersuchungen richten sich auf die Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) auf Basis dieser Eisen-Nanopartikel sowie der Nutzung der auf diese Weise erzeugten strukturierten Elektroden in diversen elektrochemischen Anwendungen.

[1] W. Xia, X. Chen, S. Kundu, X. Wang, G. Grundmeier, Y. Wang, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *Surf. Coat. Technol.*, **2007**, 201, 9232.

[2] M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth, *Electrochim. Acta*, **2002**, 48, 377.

[3] S.L. Díaz, J. A. Calderón, O. E. Barcia, O. R. Mattos, *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 7426.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des DFG-projektes "Neuartige Konzepte für ein kontrolliertes 3D-Design poröser Gasdiffusionselektroden" (BR2244/7-1) durchgeführt. Partner ist die AG Prof. C. Roth von der FU Berlin. Wir danken dem Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der MLU Halle sowie Frau Annett Quetschke aus unserer Arbeitsgruppe für die Durchführung zahlreicher REM-Messungen.

Versetzungsaktivität und Rissbildung in III-V-Verbindungshalbleitern

Ingmar Ratschinski^{1,2}, Hartmut S. Leipner¹, Frank Heyroth¹, Nathanael Wüst¹, Wolfgang Fränzel³, Gunnar Leibiger⁴, Frank Habel⁴

¹ Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

² Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Technische Universität Clausthal, 38678 Clausthal-Zellerfeld

³ FG Photovoltaik, Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

⁴ Freiburger Compound Materials GmbH, 09599 Freiberg

Freistehende GaN-Einkristalle wurden mit Hilfe von Diamantspitzen (Indenter) bei Raumtemperatur deformiert. Die mikroskopischen Untersuchungen dieser Indentierungen zeigen, dass die Anordnung von Versetzungen der Kristallsymmetrie entspricht, während die Ausbreitung von Rissen durch die Form und die Orientierung des Indenters bestimmt wird. Die Bewegung von Versetzungen in der Umgebung von Indentierungen wurde durch stufenweises Ausheizen von GaN-Kristallen mit anschließender Abbildung untersucht.

Der Verbindungshalbleiter GaN besitzt wegen der hervorragenden elektrischen und optischen Eigenschaften eine große Bedeutung für technische Anwendungen. Aufgrund der direkten Bandlücke von 3,4 eV wird GaN für blaue Laserdioden sowie blaue und weiße Leuchtdioden eingesetzt. Versetzungen und Risse sind sowohl bei der Züchtung als auch bei der Bearbeitung von Halbleiterkristallen von entscheidender Bedeutung. Versetzungen können zu nichtstrahlender Rekombination und einer vorzeitigen Alterung von Bauelementen führen, sodass die Reduzierung von Versetzungen ein wesentliches Kriterium der Herstellung von Halbleiterkristallen darstellt. Die mechanische Bearbeitung von Halbleitermaterialien wie Sägen oder Polieren erfolgt fast ausschließlich im Bereich des Sprödbruchs, wobei das Material durch Bildung und Vernetzung von Mikrorissen abgetragen wird. Eine bessere Kenntnis von Versetzungen und Rissen würde demnach dazu beitragen, die mechanische Bearbeitung von Einkristallen zu optimieren.

In den Experimenten wurde die gewachsene (0001)-Probenoberfläche von freistehenden GaN-Kristallen untersucht. Die Kristalle wurden bei

Raumtemperatur mit einer vierseitigen Diamantpyramide (Vickers-Indenter) im Lastbereich von 0,05 N bis 1,0 N deformiert. Die Versetzungen und Risse in der Umgebung der Indentierungen wurden mit Kathodolumineszenz (KL) bzw. mit Lichtmikroskopie (LM) abgebildet.

Die Versetzungen an Indentierungen in die (0001)-Oberfläche sind in Form von Versetzungsrosetten angeordnet bestehend aus sechs Armen von Versetzungen entlang der *a*-Richtungen (Abb. 1a). Im untersuchten Lastbereich treten an allen Indentierungen Versetzungen auf, wohingegen Risse erst bei höheren Kräften entstehen. Radialrisse gehen von den Ecken der Indentierungen aus und Lateralrisse breiten sich unterhalb der Indentierungen aus (Abb. 1b). Die Ausbreitung von Radialrissen findet senkrecht zur Probenoberfläche statt, sodass diese in LM-Aufnahmen als Linien erscheinen. Lateralrisse sind annähernd parallel zur Oberfläche orientiert und sind als Aufhellung in der Umgebung von Indentierungen sichtbar.

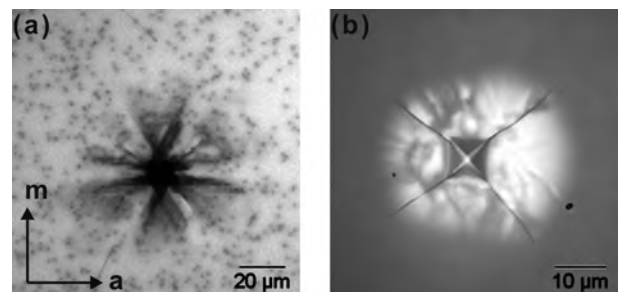


Abb. 1: (a) KL-Aufnahme von Versetzungen sowie (b) LM-Bild von Rissen an einer Indentierung in (0001)-GaN bei einer Prüfkraft von 1,0 N.

In weiteren Experimenten wurde eine Probe mit Indentierungen jeweils für 60 Minuten in einem Rohofen ausgeheizt und anschließend wurden die

Indentierungen mit KL untersucht. Es wurden fünf Temperaturstufen im Bereich von 200°C bis 600°C untersucht.

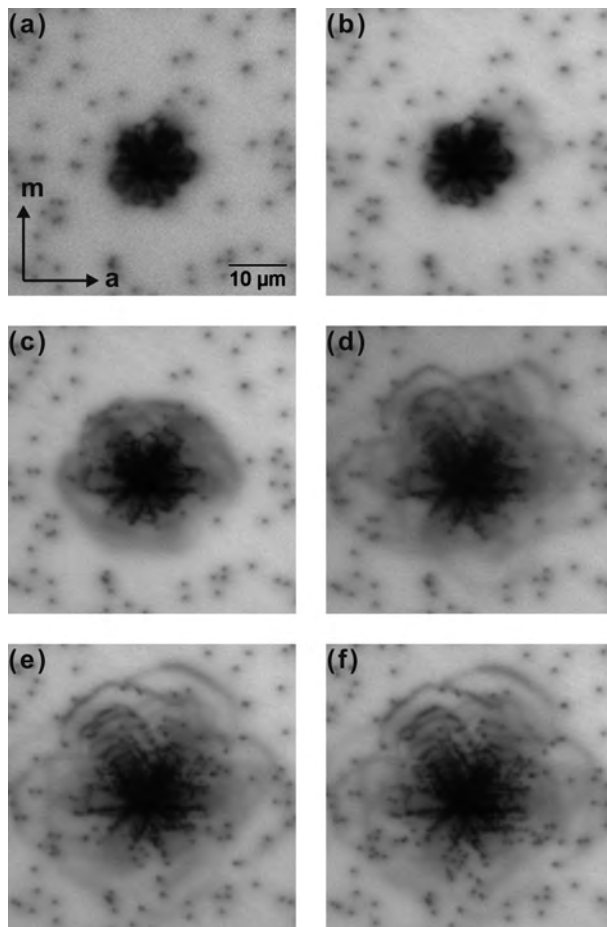


Abb. 2: KL-Aufnahmen von Versetzungen an einer Indentierung bei einer Prüfkraft von 0,1 N. (a) vor dem Ausheizen der Probe sowie nach Heizschritten bei (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C und (f) 600°C.

Bis zu einer Temperatur von 200°C findet praktisch keine Bewegung von Versetzungen statt. Die Versetzungsrosetten sind im Fall geringer Prüfkraft annähernd kreisförmig (Abb. 2a). Außerhalb der Rosetten sind eingewachsene Versetzungen in Form von Punktkontrasten erkennbar. Nach dem folgenden Heizschritt breiten sich die Versetzungen zunächst unterhalb der Indentierungen aus (300°C, Abb. 2b). Die weiteren Heizschritte führen zu einer Versetzungsbewegung entlang der **a**-Richtungen nahe der Indentierungen und einer Ausbreitung von Versetzungsschleifen in größerer Entfernung (Abb. 2d-f). Die mechanisch erzeugten Versetzungen zeigen eine hohe Beweglichkeit,

während die eingewachsenen Versetzungen in fast allen Fällen unbeweglich sind.

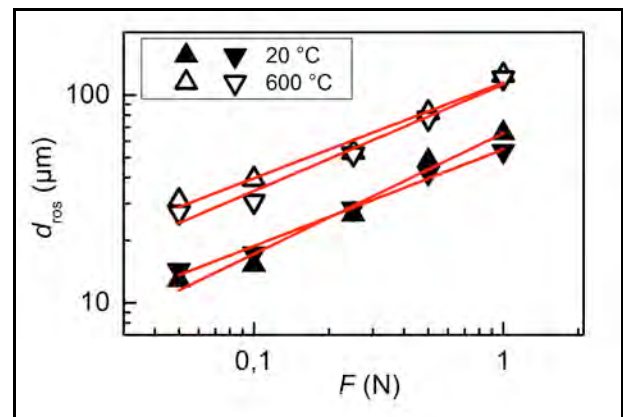


Abb. 3: Durchmesser von Versetzungsrosetten d_{ros} in Abhängigkeit von der Prüfkraft F bei Raumtemperatur (RT) und sowie nach dem Heizschritt von 600°C.

Die Ausbreitung von Versetzungen wurde numerisch untersucht, indem der Durchmesser der Versetzungsrosetten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wurde (Abb. 3). Der Durchmesser in Abhängigkeit der Kraft folgt einem Potenzgesetz. Der Exponent beträgt annähernd 0,5 und zeigt daher den gleichen Zusammenhang wie die Größe von Vickers-Indentierungen (Diagonalenlänge) in Abhängigkeit von der Prüfkraft. Demnach nehmen die mechanischen Spannungen in der Umgebung von Indentierungen im gleichen Verhältnis zu wie deren Größe.

Die Untersuchungen wurden durch ein Stipendium der Graduiertenförderung des Landes Sachsen-Anhalt unterstützt.

Relevante Veröffentlichungen 2013 im Rahmen der Zusammenarbeit:

I. Ratschinski, H. S. Leipner, F. Heyroth, W. Fränzel, W. Mook, J. Michler, W. Fränzel, G. Leibiger, F. Habel: *Phys. Status Solidi C* **10** (2013) 76.

N. Wüst, Bachelorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (2013).

Charakterisierung nanostrukturierter amorpher Materialien aus dem Bereich der anorganisch-nichtmetallischen Materialien

Hans Roggendorf¹, Dirk Enke², Andrei Barascu², Jan-Simon Baudler¹, Tobias Rässler³, Werner Lebek⁴, Frank Syrowatka⁵

¹FG Anorganisch-Nichtmetallische Materialien, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle, Von Danckelmann-Platz 3

²Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig, 04103 Leipzig, Linné-Str. 3-4

³Hochschule Mittweida, 09648 Mittweida, Technikumplatz 17

⁴FG Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle, Von Dankelmann-Platz 3

⁵Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg 06099 Halle

Amorphe Materialien haben keine über den Nahordnungsbereich ($< 2\text{nm}$) hinausgehende periodische Struktur auf atomarer Ebene. Sie können jedoch im Nanometerbereich strukturierte Gefüge oder Mikrostrukturen haben. Bekannte Beispiele sind Phasenseparation durch Entmischung, kolloidale Strukturen, welche durch Ausgangsmaterialien vorgegeben werden, und Kristallisation. An dieser Stelle werden Untersuchungen zur Phasenseparation und zu Sol – Gel – Materialien vorgestellt.

Entmischungen. Natrium – Borosilicatgläser besitzen aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ein sehr breites Anwendungsspektrum. Das System $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ weist eine Mischungslücke im natriumarmen Bereich auf. Schmelzen mit Zusammensetzungen im Kern der Mischungslücke entmischen bei geeigneter Temperaturbehandlung spinodal in eine silicatreiche Phase sowie eine natriumreiche Boratphase und können Durchdringungsstrukturen ausbilden. Die Boratphase kann chemisch herausgelöst werden und hinterlässt ein im Nanometerbereich strukturiertes poröses Glas, das z. B. als Filtermedium oder Templat für Katalysatoren eingesetzt werden kann. Im Vordergrund neuerer Arbeiten standen Versuche zur Beeinflussung der Porenstruktur hinsichtlich Form und Größe. Zur Änderung der Form wurden die Gläser während der Entmischung mechanisch deformiert – gleichsam lang gezogen. Im Rasterelektronenmikroskop können die entstandenen Strukturen nach chemischer Auslaugung sichtbar gemacht werden, wie Bild 1 zeigt.

Entmischungen an Oberflächen. Weitere Arbeiten standen unter der Zielstellung gezielt eine poröse Glasoberfläche zu erzeugen. Ziel dieser Ar-

beiten ist, Träger für Katalysatoren oder biologische Sensoren zu entwickeln, die sich auf einem mechanisch festem Glassubstrat befinden. Bei dem

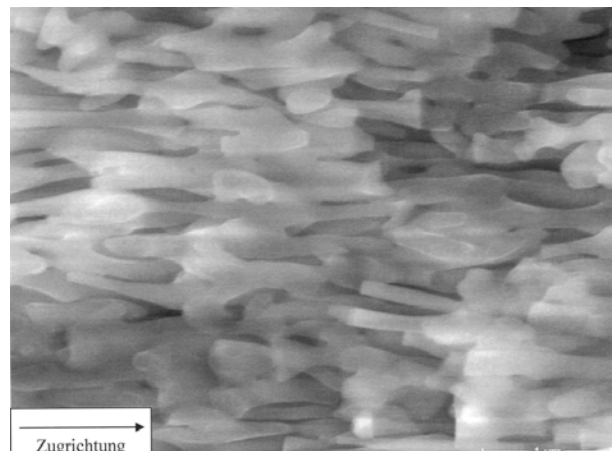


Bild 1: Während der Entmischung deformierte Poren eines Natriumborosilicatglases in der atmosphärischen Rasterelektronenmikroskopie (ESEM)

normalen Entmischungsprozess wird das ganze Glas entmischt. Wenn man jedoch nur die Oberflächenbereiche nutzen will, stören bei nur partiell freigesetzten Poren die hohen Alkalikonzentrationen in den nicht ausgelagerten Entmischungsbereichen oder – falls vollständig ausgelagert wurde – die doch merklich verringerte Festigkeit des porösen Grundglases. Dazu wurden Gläser ausgewählt, deren Zusammensetzung an sich keine Entmischung zulässt. Durch chemische Modifikation der Oberflächen sollte dieser Bereich in einen Zusammensetzungsbereich verschoben werden, der diese Entmischung dann lokal begrenzt ermöglicht. Als Me-

thode zur Beeinflussung der Zusammensetzung wurde der Ionenaustausch von Alkaliionen der Glasoberfläche gegen Alkaliionen oder Protonen aus wässrigen Lösungen gewählt. Die anschließende thermische Behandlung und Auslaugung sollte dann eine an der Oberfläche konzentrierte Porosität erzeugen. Bilder 2 und 3 zeigen solche Oberflächen. Dabei können auch die Vorteile der

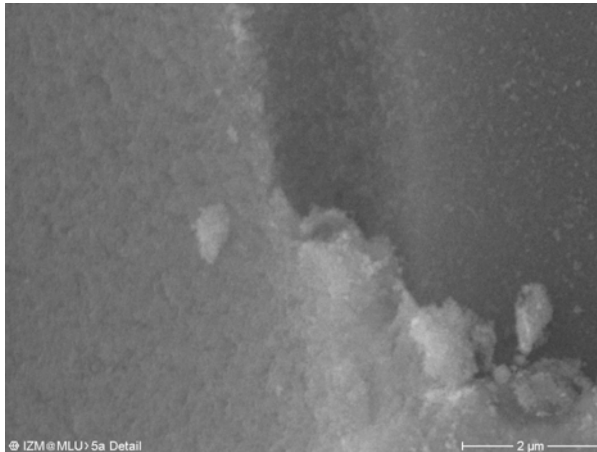


Bild 2: Chemisch modifizierte Glasoberfläche eines Natriumborosilicatglases im ESEM; Auslaugung in H_2O ; Tempern bei $800\text{ }^\circ\text{C}$

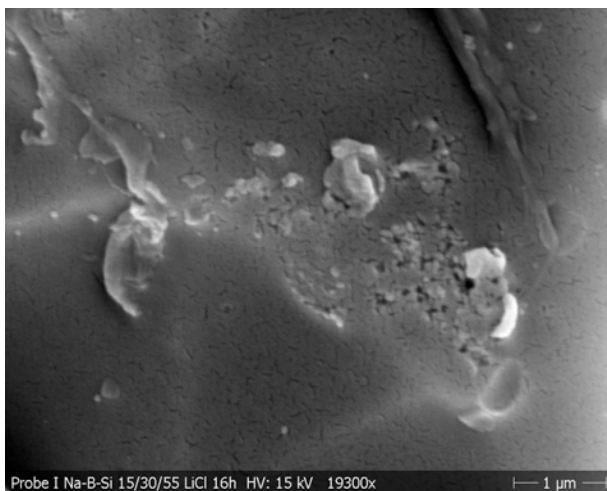


Bild 3: Chemisch modifizierte Glasoberfläche eines Natriumborosilicatglases im Rasterelektronenmikroskop (REM), Auslaugung in H_2O ; Tempern bei $800\text{ }^\circ\text{C}$

jeweiligen Verfahren verglichen werden. Während das „normale“ REM bessere Bildkontraste liefert, kann man im ESEM Oberflächen ohne störende Bedampfung untersuchen, die eine Porosität als Artefakt der Bedampfungsschicht vortäuschen

kann. Auch die ESEM – Aufnahmen belegten eine Porosität, die zusätzlich mit Hg – Porosimetrie bestätigt wurde.

Sol-Gel Prozess zur Herstellung poröser Materialien. Alternativ wurden anorganische Sol – Gel – Prozesse mit Wasserglas und kolloidalem SiO_2 als Ausgangsmaterialien eingesetzt, um ebenfalls Natriumborosilicatmaterialien zu erzeugen. Diese Materialien wurden bei Temperaturen um $100\text{ }^\circ\text{C}$ zu Pulvern getrocknet, bei höheren Temperaturen gesintert und einer thermischen Behandlung zur Entmischung unterworfen. Hier wurden zunächst das normale REM eingesetzt, um mit Gold besputterte Proben im Hochvakuum zu untersuchen. Dort wurde eine poröse Oberfläche beobachtet (Bild 4), die sich jedoch im ESEM (Bild 5) nicht bestätigte. Dies war zwar der Nachweis, dass die Materialentwicklung noch nicht am Ziel war, verhinderte jedoch voreilige Rückschlüsse.

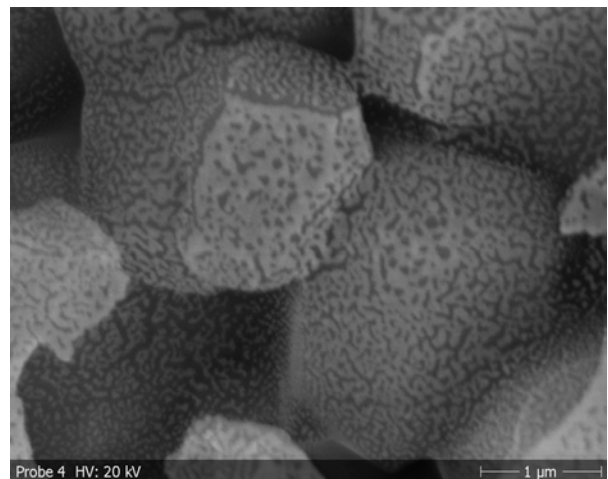


Bild 4: Gesinterte Natriumborosilicatgläser im REM nach vermeintlicher Phasenseparation

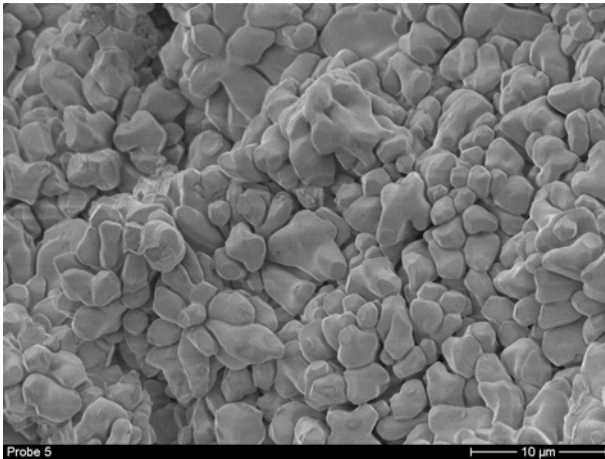


Bild 5. Gesinterte Natriumborosilicatgläser im E-SEM bei schwächerer Vergrößerung

Frau Sibylle Brinke sei für die Herstellung vieler der Proben herzlichst gedankt.

Si/Al₂O₃-Hybriddünnschichten als thermoelektrische Materialien

Markus Trutschel¹, Stefan G. Ebbinghaus², Martin Schade³, Peter Werner⁴ und Hartmut S. Leipner¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

²Institut für Chemie, AG Festkörperchemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

³ZIK SiLi-nano, Karl-Freiherr-von-Fritsch-Str. 3, D-06120 Halle (Saale)

⁴Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, D-06120 Halle (Saale)

Die Entwicklung thermoelektrischer Materialien mit einer hohen Güte ZT zeigte viele Fortschritte während des letzten Jahrzehnts. Besonders getrieben wurde diese Steigerung in der Effizienz durch die Untersuchung nanostrukturierter Materialien. Dennoch stellen viele moderne Thermoelektrika ein Problem für Gesundheit und Umwelt dar oder bestehen aus seltenen Elementen. Eine preiswerte, ungiftige Alternative kann in Silizium-basierten Kompositschichten gefunden werden.

Das Besondere an diesen Schichten ist, dass die Nanostrukturierung auf einem selbstorganisierten Prozess beruht. Durch Variation der Temperatur während der physochemischen Reaktion kann die Anordnung und Kristallinität der nanokristallinen Produkte beeinflusst werden.

Nanostrukturierte Dünnschichten sind ein aktueller Forschungsschwerpunkt der Thermoelektrik [1]. Die thermoelektrischen Größen (Seebeckkoeffizient, elektrische- und thermische Leitfähigkeit) lassen sich durch Dotierung, Nanostrukturierung und Materialauswahl nahezu unabhängig beeinflussen. Dennoch lässt sich noch kein Trend erkennen, welche Materialien und Strukturen die Zukunft thermoelektrischer Bauteile prägen werden. Wichtig ist in diesem Zusammenhang vor allem, dass die verwendeten Materialien ausreichend zur Verfügung stehen, ungiftig, preiswert und gut zu Verarbeiten sind.

Das hier untersuchte Materialsystem erfüllt all diese Voraussetzungen. Die eingesetzten Materialien und Chemikalien, im Einzelnen Silizium, Aluminium, Sauerstoff sowie Phosphorsäure und Salpetersäure zur Prozessierung, sind gut verfügbar. Alle Prozesse sind mit heutigen Standardverfahren

der Siliziumtechnologie zu realisieren und gut zu kontrollieren. Nicht zuletzt gibt es, unter Verwendung moderner Produktionstechnik, bei keinem Prozessschritt Risiken für Mensch und Natur.

Zur Synthese wurde auf thermisch oxidiertes Silizium Aluminium abgeschieden. Dazu wurde das Aluminium mittels Elektronenstrahlbedampfung auf das auf 250°C erwärmte SiO₂ aufgedampft. Die Temperatur dient einer guten Haftung, welche für eine erfolgreiche Synthese unbedingt erforderlich ist. Die Schichtstruktur wurde anschließend bei 580°C für zwei Stunden gebacken. Diese Temperatur ist für eine Silizidbildung in endlicher Zeit zu gering, ermöglicht aber folgende physochemische

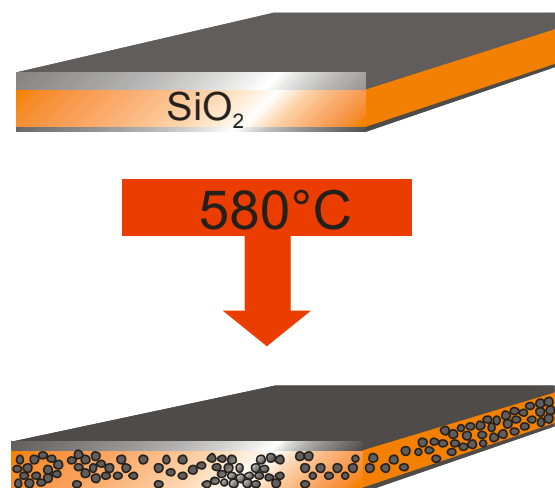


Abb. 1: Schematische Darstellung der untersuchten Festkörperreaktion. Aus der Schichtstruktur Al-SiO₂ entsteht nach einem Temperschritt bei 580°C eine Al₂O₃/Si-Hybriddünnschicht.

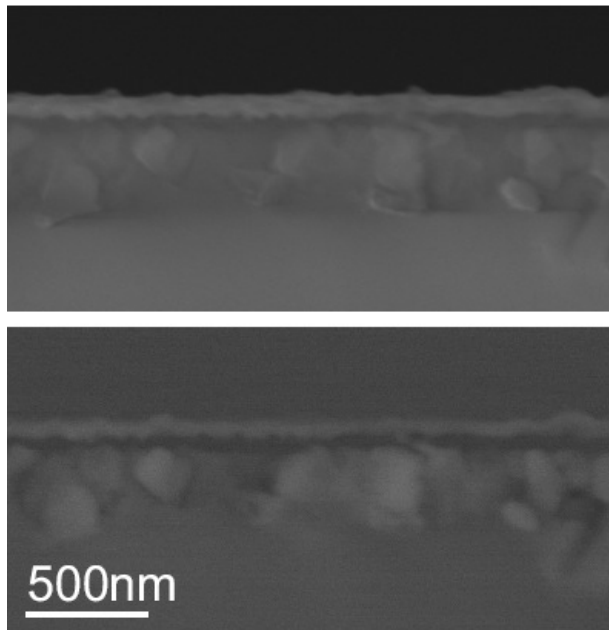
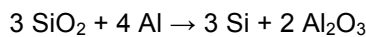


Abb. 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der entstandenen Dünnschicht nach erfolgter Festkörperreaktion. Oben im Sekundärelektronenkontrast, unten im Rückstreuелеktronenkontrast. Die Schicht weist eine glatte Reaktionsfront und Nanokristallite auf.

Festkörperreaktion:



Entscheidend für die guten thermoelektrischen Eigenschaften ist dabei vor allem, dass sich aus energetischen Gründen kleine Siliziumcluster bilden. Diese tragen maßgeblich zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig geringer thermischer Leitfähigkeit bei. Die Aluminiumoxidmatrix liegt dabei nanokristallin vor, was sich auch in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 2) zeigt.

Für die thermoelektrische Charakterisierung wurden die Proben zunächst in einer wässrigen Lösung aus Phosphorsäure und Salpetersäure von verbleibendem Restaluminium befreit. Im Anschluss wurden metallische Kontakte aus vergoldetem Chrom aufgedampft. So präpariert wurden dann Hallmessungen und Seebeckmessungen an den Proben vorgenommen. Die elektrische Leitfähigkeit wurde durch eine Vierpunktmessung bestimmt. Aus diesen Daten lässt sich das thermoelektrische Leistungsvermögen eines Materials be-

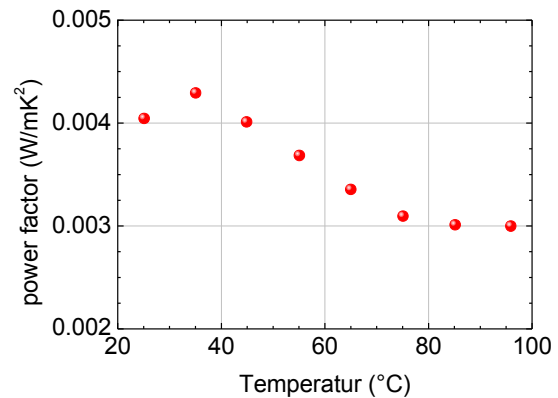


Abb. 3: Power factor der Proben. Er wurde durch Messung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Die Werte sind vergleichbar mit den heute gebräuchlichen Thermoelektrika, wie z. B. Bismut-Tellurid.

stimmen, der sogenannte *power factor*. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 3 gezeigt. Die Werte lassen sich im Bereich heutiger Hochleistungsthermoelektrika einordnen.

Die thermische Leitfähigkeit wurde mittels der *3-omega* Methode vorgenommen. Dazu wurde eine Aluminiumoxidschicht mittels *atomic layer deposition* aufgebracht. Diese verhindert einen elektrischen Kontakt zu den darauf lithographisch aufbrachten Bolometerstreifen. Die Ergebnisse zeigen eine thermische Leitfähigkeit im Bereich von 1 W/(mK).

Die thermoelektrische Charakterisierung zeigt, dass Si/Al₂O₃ Hybridschichten sehr gut für die thermoelektrische Anwendung geeignet sind. Sie haben eine ausreichende Performance und eine sehr geringe thermische Leitfähigkeit. Das Material ist darüber hinaus preiswert zu synthetisieren und vollständig in die heutige Siliziumtechnik integrierbar.

Referenzen

- [1] J.-F. Li: NPG Asia Mat. **2** (2010) 152.

Projekt in der Gründerwerkstatt NanoWerk: Computergenerierte Hologramme

Stephan Erbe², Bodo Fuhrmann¹, Hartmut S. Leipner¹, Raik Urbansky¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

²Institut für Informatik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

Ein kurzer Überblick

Zur analogen Speicherung von Bildinformationen werden heutzutage üblicherweise Fotos verwendet. Egal ob analoge oder digitale Fotografie; es geht die Phaseninformation (Dreidimensionalität) verloren, weshalb ein Foto stets zweidimensional erscheint. Grund dafür ist die Methode, der sich die Fotografie bedient: Das komplexe Lichtwellenfeld $E_{\text{Obj}} \propto e^{i\varphi}$ des Objektes, das aufgenommen werden soll, trifft durch die Optik einer Kamera auf einen fotografischen Film oder CCD, wobei die Intensität $I \propto E_{\text{Obj}}^2$ des Lichtwellenfeldes gespeichert wird.

Will man die Dreidimensionalität des Objektes wahren, muss die Aufnahme holographisch geschehen. Dies bedeutet, dass das Lichtwellenfeld des Objektes E_{Obj} mit einem weiteren gut definierten und reproduzierbaren Lichtstrahl am besten sich mittels Laserlicht verwirklichen lässt. Der fotografische Film nimmt in diesem Fall die Intensität $I \propto (E_{\text{Obj}} + E_{\text{Ref}})^2$ auf, was einer Interferenz entspricht und Hologramm genannt wird.

Der analoge Prozess zur Aufnahme eines Hologramms ist jedoch sehr aufwendig und fehleranfällig, also nicht wirklich massentauglich. Dem entgegen steht die digitale Simulation, die simpel und fehlerfrei ein Hologramm erzeugt. Diese spezielle Form der Hologramme nennt sich ComputerGenerated Holograms – CGH. Mit Hilfe eines handelsüblichen Druckers lassen sich diese CGH auf Projektionsfolien umsetzen und mit Laserpointern auslesen, wobei die Qualität der Projektion sehr schlecht ist und nur das Prinzip veranschaulicht werden kann. Diese minderen Ergebnisse lassen sich durch Verkleinerung der gedruckten Pixel verbessern.

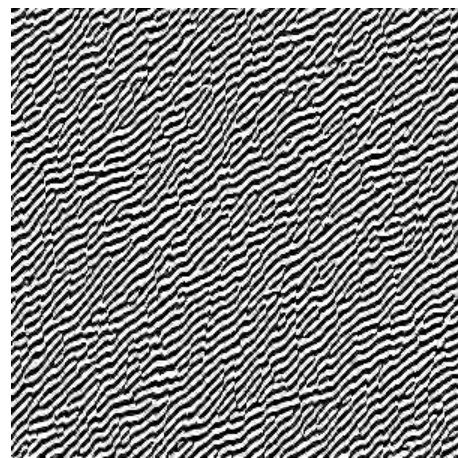


Abb. 1: Binäres Amplitudenhologramm „LOGO“, Rekonstruktion siehe Abb. 2

In Vorversuchen mit einer freien Software zur Berechnung von Computergenerierten Hologrammen für die heimische Anwendung ließ sich zeigen, dass die Umsetzung einer zweidimensionalen Bilddatei in ein CGH und anschließend in eine brauchbare Rekonstruktion sehr gut funktioniert.

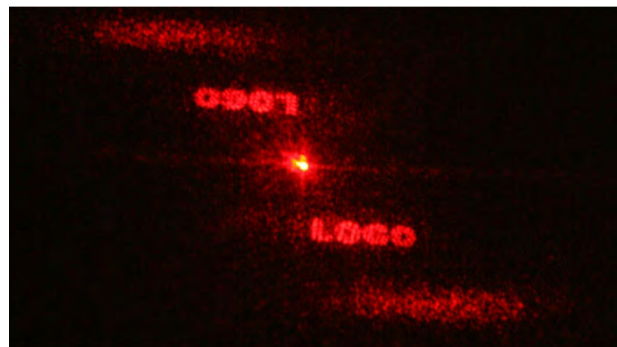


Abb. 2: +1. und -1. Ordnung des Testhologramms „LOGO“, Amplitudenhologramm, Pixelgröße: 25 μm .

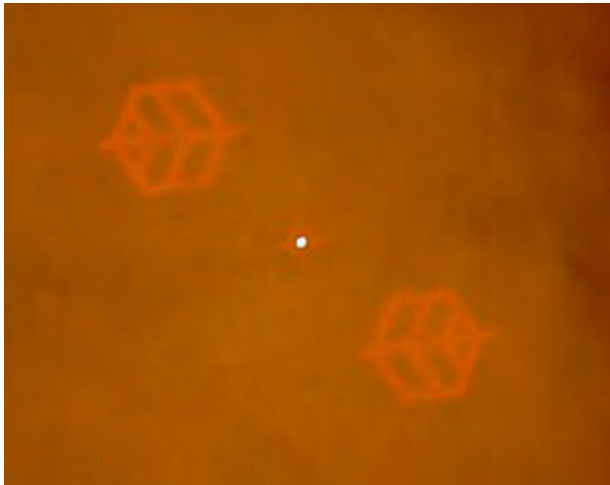


Abb. 3: +1. Und -1. Ordnung des CMAT-Logos, Amplitudenhologramm mit Chromschicht als Absorber, Pixelgröße: 1 μm .

Die Arbeit im NanoWerk zielt darauf ab einen Hologramm-Pointer zu entwickeln der auf Knopfdruck ein gestochen scharfes, dreidimensionales, bewegtes Objekt an eine Wand projiziert. Dazu wird im ersten Schritt ein dreidimensionales Objekt am Computer gezeichnet und dessen relevante Bildinformation gespeichert. Danach wird über eine eigens entwickelte Software das CGH dieses 3D-Objektes berechnet. Anschließend wird das CGH mittels Elektronenstrahlolithographie auf ein transparentes Material gebracht und über ein Ätzverfahren ein Phasenhologramm in dem Material verewigt.

Die Arbeiten wurden an der Gründerwerkstatt Nanostrukturierte Materialien (Nanowerk) durchgeführt, die im Rahmen des Programm ego.-INKUBATOR-Programms mit Mitteln des europäischen Fonds für regionale Entwicklung und vom Land Sachsen-Anhalt unterstützt wird.

Inbetriebnahme und erster Nutzerbetrieb an der intensiven Positronen-Quelle MePS

Maik Butterling^{1,2}, Marco Jungmann³, Reinhard Krause-Rehberg¹, Andreas Wagner², Wolfgang Anwand²

¹Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, 06099 Halle

²Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Kernphysik, Postfach 51 01 19, 01314 Dresden

³Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

Die intensive Positronen-Quelle MePS eignet sich für die zerstörungsfreie Materialuntersuchung und ermöglicht die Spektroskopie atomarer Volumen-Defekte. Die Anlage wurde 2013 in Betrieb genommen und erste Nutzer-Experimente an porösen Materialien zeigen die Einsatzmöglichkeiten der Methode zur Charakterisierung von Materialien mit geschlossenen Porensystemen.

Die intensive Positronenquelle MePS (Monoenergetic Positron Source) wurde in Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf am supraleitenden Linearbeschleuniger ELBE (Elektronen Linearbeschleuniger für Strahlen hoher Brillanz und niedriger Emittanz) aufgebaut. 2013 startete der Nutzerbetrieb.

Der gepulste Elektronen-Strahl von ELBE zeichnet sich durch eine extrem kurze Pulsbreite (< 5 ps) sowie anpassbare Wiederholfrequenz aus (bis zu 26 MHz) [1]. Die Elektronen werden in einem Wolfram-Konverter abgebremst und erzeugen mittels Paarbildung Elektronen-Positronen-Paare. Die Positronen werden mit einer elektrostatischen Einzelinse abgesaugt und auf die Probe geführt (Abb. 1). Dort werden sie unterschiedlich stark beschleunigt, um tiefenaufgelöste Defektprofile aufzunehmen.

Da sich die Zeitstruktur des Elektronenstrahls auf die Positronen überträgt, ist die Anlage hervorragend für die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) geeignet. Somit können beispielsweise atomare Volumen-Defekte in dünnen Schichtsystemen charakterisiert und identifiziert werden.



Abb. 1: letzter Abschnitt der MePS-Anlage mit Blick auf die Probenkammer.

Aufgrund des zeitlichen Auseinanderlaufens des Positronenpulses durch den magnetischen Strahltransport beträgt die Breite kurz vor der Probenkammer einige Nanosekunden. Typische Positronen-Lebensdauern in Halbleitern und Metallen liegen im Bereich von maximal 300 ps, was Zeitaufösungen im Bereich von etwa 200 ps erfordert. Um dennoch PALS-Messungen zu realisieren wird aus dem Puls durch einen Chopper ein Zeitfenster von etwa 3 ns ausgeschnitten, welches mit Hilfe eines Doppel-Schlitz-Bunchers (26 MHz) weiter komprimiert wird um Zeitaufösungen im Bereich von etwa 200 ps am Probenort zu erhalten. Die aktuell erreichbare Zeitaufösung beträgt 500 ps, was für die Untersuchung von Metallen und Halbleitern mit typischen Lebensdauern bis 300 ps momentan noch nicht geeignet ist. Für die Untersuchung von porösen Materialien, in denen sich Positronium mit Lebensdauern im Nanosekunden-Bereich bildet, ist die Anlage jedoch schon sehr gut geeignet. Darüber hinaus ist die Methode der Positronen-Annihilations-Spektroskopie die einzige Methode,

um tiefenaufgelöste Informationen über Proben mit geschlossenen Porensystemen zu erhalten.

Aus diesem Grund wurden im Rahmen erster Nutzer-Experimente tiefenabhängige Charakterisierungen von porösen Materialien durchgeführt. Mit Hilfe des Tao-Eldrup-Modells [2,3] lassen sich aus der messbaren Positronium-Lebensdauer Rückschlüsse auf die Größe von Poren im Nanometerbereich gewinnen. Die Methode der Maximalen Entropie [4] erlaubt außerdem die Visualisierung eventueller Größenverteilungen.

Gegenstand der Untersuchungen waren größtenteils low-k Materialien für die Halbleiterindustrie, in denen der k-Wert des Materials durch Verringerung der Materialdichte (durch Erzeugung einer porösen Struktur) gesenkt wird. Die Erzeugung dieser Materialien setzt ein genaues Verständnis

Abbildung 2 zeigt die tiefenabhängige Porenverteilung in einem low-k-Material auf einem Silizium-Substrat.

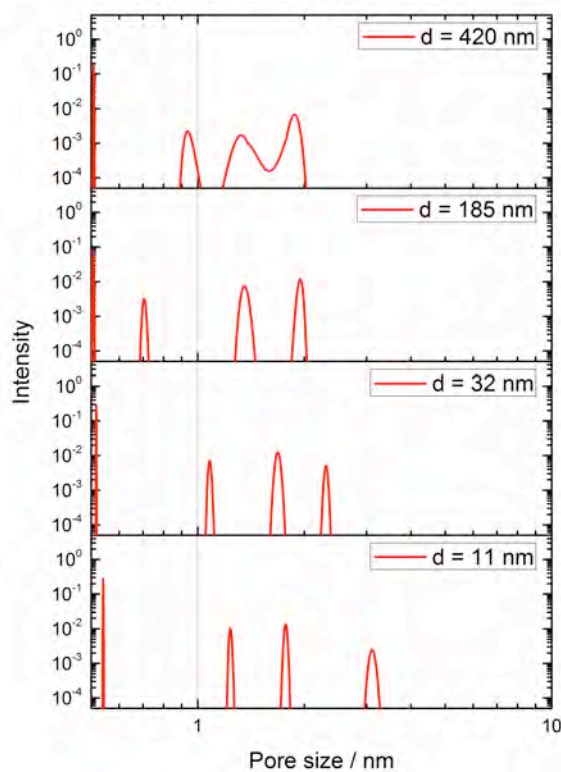


Abb. 2: Tiefenabhängige Poren-Verteilung in einem low-k-Material.

Ziel der Materialherstellung war eine homogene Porenverteilung über die Tiefe und die Erzeugung klar definierter Porengrößen. Die Poren weisen Durchmesser von bis zu 3 nm auf die sich über die Tiefe nicht wesentlich verändern. Die Unterschiede in einer Tiefe von etwa 400 nm kommen durch den Einfluss des Silizium-Substrates zustande. Typische Schichtdicken des porösen Materials betragen 300 ... 500 nm. Diese Messungen zeigen, dass der Prozess der Porenherstellung wie geplant verlaufen ist. Gegenstand zukünftiger Messungen an low-k-Materialien werden die Untersuchung von Auswirkung verschiedener Bearbeitungsprozesse sein.

Der weitere Fokus beim MePS-System wird auf der Verbesserung der Zeitauflösung liegen, um eine intensive Positronen-Quelle für die Defekt-Charakterisierung unterschiedlicher Materialien zu erhalten.

[1] F. Gabriel, P. Gippner, E. Grosse, D. Janssen, P. Michel, H. Prade, A. Schamlott, W. Seidel, A. Wolf, R. Wunsch, and ELBE crew, Nucl. Instrum. Meth. B, **161-163** (2000) 1147.

[2] S. J. Tao, J. Chem. Phys. **56** (1972) 5499.

[3] M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood, Chem. Phys. **63** (1981) 51.

[4] A. Shukla, M. Peter, L. Hoffmann, Nucl. Instrum. Meth. A **335** (1993) 310.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts POSIMETHOD (05K13NHA) durchgeführt. Partner ist das Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf.

Publikationen des IZM/CMAT

Referierte Zeitschriften

- N. Yu. Arutyunov, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, V. V. Emtsev, G. A. Oganessian, V. V. Kozlovski:
Positron lifetime at deep donors of radiation origin in proton-irradiated FZ-silicon single crystals. Mater. Sci. Forum **733** (2013) 224. DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.733.224
- N. Yu. Arutyunov, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, V. V. Emtsev, G. A. Oganessian, V. V. Kozlovski:
Positron annihilation on defects in silicon irradiated with 15 MeV protons.
J. Phys. Cond. Mat. **25** (2013) 035801. DOI 10.1088/0953-8984/25/3/035801
- W. Beichel, Y. Yu, G. Dlubek, R. Krause-Rehberg, J. Pionteck, D. Pfefferkorn, S. Bulut, D. Bejan, C. Friedrich, I. Krossing: **Free volume in ionic liquids: A connection of experimentally accessible observables from positron annihilation lifetime spectroscopy and pressure-volume-temperature experiments with the molecular structure from X-ray diffraction data.**
Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 8821. DOI 10.1039/c3cp43306d
- S. G. Ebbinghaus, H. Krause, F. Syrowatka:
Floating zone growth of large and defect-free $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ single crystals.
Crystal Growth Design **13** (2013) 2990. DOI 10.1021/cg400406t
- C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, H. S. Leipner, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige, S. G. Ebbinghaus:
A solution-based approach to composite dielectric films of surface functionalized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and P(VDF-HFP). J. Mater. Chem. A **2** (2013) 2266. DOI 10.1039/C3TA14379A
- C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, C. Pientschke, T. Großmann, M. Zenkner, G. Wagner, H. S. Leipner, A. Buchsteiner, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige, S. G. Ebbinghaus:
 BaTiO_3 -P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics – Influence of surface modification and dispersion additives. Mater. Sci. Eng. B **178** (2013) 881. DOI 10.1016/j.mseb.2013.04.013
- M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, B. Korff, I. Ratschinski, H. S. Leipner:
Divacancy complexes induced by Cu diffusion in Zn-doped GaAs.
Eur. Phys. J. B **86** (2013) 358. DOI 10.1140/epjb/e2013-40414-7
- M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, B. Korff, S. Richter, H. S. Leipner:
Identification of As-vacancy complexes in Zn-diffused GaAs.
J. Appl. Phys. **113** (2013) 094902. DOI 10.1063/1.4793791
- N. Geyer, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, P. Werner:
Ag-Mediated charge transport during metal-assisted chemical etching of silicon nanowires.
ACS Appl. Mater. Interfaces **5** (2013) 4302. DOI 10.1021/am400510f
- M. Grünewald, J. Kleinlein, F. Syrowatka, F. Würthner, L. W. Molenkamp, G. Schmidt:
Large room-temperature magnetoresistance in lateral organic spin valves fabricated by in situ shadow evaporation. Org. Electron. **14** (2013) 2083. DOI 10.1016/j.orgel.2013.04.049
- M. Hempel, J. W. Tomm, F. La Mattina, I. Ratschinski, M. Schade, I. Shorubalko, M. Stiefel, H. S. Leipner, F. M. Kießling, T. Elsaesser: **Microscopic origins of catastrophic optical damage in diode lasers.**
IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **19** (2013) 1500508. DOI 10.1109/JSTQE.2012.2236303
- I. Höger, T. Schmidt, A. Landgraf, M. Schade, A. Gawlik, G. Andrä, H. S. Leipner, F. Falk:
In situ excimer laser irradiation as cleaning tool for solid phase epitaxy of laser crystallized polycrystalline silicon thin films. phys. stat. sol. (a) **210** (2013) 2729. DOI 10.1002/pssa.201330056
- M. Jungmann, J. Haeberle, R. Krause-Rehberg, W. Anwand, M. Butterling, A. Wagner, J. M. Johnson, T. E. Cowan: **First Experiments with MePS.**
J. Phys. Conf. Ser. **443** (2013) 012088. DOI 10.1088/1742-6596/443/1/012088

- C. Kutza, H. Metz, J. Kutza, F. Syrowatka, K. Mäder:
Toward a detailed characterization of oil adsorbates as "solid liquids".
Eur. J. Pharm. Biopharm. **84** (2013) 172. DOI 10.1016/j.ejpb.2012.12.008
- Z. Li, A. Köwitsch, G. Zhou, T. Groth, B. Fuhrmann, M. Niepel, E. Amado, J. Kressler:
Enantiopure chiral poly(glycerol methacrylate) self-assembled monolayers knock down protein adsorption and cell adhesion. Adv. Healthcare Mater. **2** (2013) 1377. DOI 10.1002/adhm.201200402
- M. S. Niepel, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, T. Groth:
Nanoscaled surface patterns influence adhesion and growth of human dermal fibroblasts.
Langmuir **29** (2013) 13278. DOI 10.1021/la402705r
- D. Oriwol, E.-R. Carl, A. N. Danilewsky, L. Sylla, W. Seifert, M. Kittler, H. S. Leipner:
Small-angle subgrain boundaries emanating from dislocation pile-ups in multicrystalline silicon studied with synchrotron white-beam X-ray topography.
Acta Mater. **61** (2013) 6903. DOI 10.1016/j.actamat.2013.08.002
- I. Ratschinski, H. S. Leipner, F. Heyroth, W. Mook, J. Michler, W. Fränzel, G. Leibiger, F. Habel:
Cracks and dislocations at Vickers, Berkovich and cube corner indentations in (0001) GaN single crystals. phys. stat. sol. (c) **10** (2013) 76. DOI 10.1002/pssc.201200388
- M. Roczen, A. Laades, M. Schade, T. Barthel, J. Ordeñez, J. A. Töfflinger, E. Malguth, F. Ruske, C. Leendertz, L. Korte, H. S. Leipner, B. Rech:
Structural properties of Si/SiO₂ nanostructures grown by decomposition of substoichiometric SiO_xN_y layers for photovoltaic applications.
phys. stat. sol. (a) **210** (2013) 676. DOI 10.1002/pssa.201200803
- J. Schilling, V. Talalaev, A. Tonkikh, B. Fuhrmann, F. Heyroth, M. Otto:
Enhanced non-radiative recombination in the vicinity of plasma-etched side walls of luminescing Si/Ge-quantum dot structures. J. Appl. Phys. **103** (2013) 161106. DOI 10.1063/1.4825149
- A. A. Tonkikh, N. D. Zakharov, A.V. Novikov, K. E. Kudryavtsev, V. G. Talalaev, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, P. Werner: **Sb Mediated Formation of Ge/Si Quantum Dots: Growth And Properties.**
Thin. Sol. Films. **520** (2012) 3322. DOI 10.1016/j.tsf.2011.10.049
- A. A. Tonkikh, N. Geyer, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, P. Werner:
Pathway of porous silicon formation inside Si nanowires throughout metal assisted etching.
MRS Proc. **1408** (2012) mrsf11. DOI 10.1557/opl.2012.727.
- K. Yildiz, U. Akgul, H. S. Leipner, Y. Atici:
Electron microscopy study of thermoelectric n-type Bi₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃ film deposited by dc sputtering. Superlatt. Microstruct. **6** (2013) 60. DOI 10.1016/j.spmi.2013.02.013
- K.-B. Yeap, M. Kopycinska-Mueller, L. Chen, Y. Chen, M. Jungmann, R. Krause-Rehberg, S. Mahajan, J. Vlassak, M. Gall, E. Zschech:
The effect of the pore topology on the elastic modulus of organosilicate glasses.
J. Mater. Res. **28** (2013) 1262. DOI 10.1557/jmr.2013.79
- D. S. Zvezhinskiy, M. Butterling, A. Wagner, R. Krause-Rehberg, S. V. Stepanov:
Account of the intratrack radiolytic processes for interpretation of the AMOC spectrum of liquid water. J. Phys. Conf. Ser. **443** (2013) 012057. DOI 10.1088/1742-6596/443/1/012057

Qualifizierungsarbeiten

M. Albrecht:

Methoden zur Strukturierung von Mo-Elektroden mittels Laserinterferenz- und Nanoimprintlithographie. Bachelorarbeit (2013).

C. Pientschke:

Numerische Untersuchungen zur Verteilung von Feldgrößen in piezoelektrischen Fasern und inhomogenen Dielektrika. Dissertation (2013).

Martin Schade:

Analytische Transmissionselektronenmikroskopie an polymorphen Siliziumnanostrukturen. Dissertation (2013).

Hendrik Tzscheuschler:

Positronen-Lebensdauerspektroskopie von Schwefelsodalith. Bachelorarbeit (2013).

N. Wüst:

Untersuchung der Bewegung von Versetzungen in (0001) Galliumnitrid mittels Kathodolumineszenz. Bachelorarbeit (2013).

Eingeladene Vorträge/Tagungsbeiträge

R. Krause-Rehberg, M. Jungmann, W. Anwand, M. Butterling, A. Wagner, G. Staats, A. Müller, T. Cowan:

Begin of user operation at MePS in Rossendorf.

SLOPOS-13 conference, 20. September 2013 München, invited talk.

H. S. Leipner:

Dislocation generation and dynamics.

3. Photovoltaik-Klausurtagung, 18. März 2013 Radebeul, invited talk.

H. S. Leipner:

Experimental study of dislocation dynamics.

Spezialistentreffen Versetzungsdynamik, 30. April 2013, CSP Halle, invited talk.

H. S. Leipner:

New developments in the field of energy storage.

REGEN-Seminar, 06. Mai 2013 BTU Cottbus, invited talk.

H. S. Leipner:

Speicherforschung mit Superkondensatoren.

Dialogforum „Speichermöglichkeiten schaffen“, 08. Mai 2013 IFF Magdeburg, eingeladener Vortrag.

H. S. Leipner:

Energy storage with supercapacitors. Vth International summer school of Environmental Sciences (ISU Eco 2013) 03. September 2013 Budapest–Halle, invited talk.

H. S. Leipner:

Materials for renewable energy. Meeting: The German energy transition: Smart Solutions & Market Potential in Saxony-Anhalt, 01. Oktober 2013 Halle, invited talk.

H. S. Leipner:

Neue Superkondensatoren für die Energiespeicherung. 18th VDI symposium „Die Energiewende stirbt ohne geeignete Speichersysteme“, 21. November 2013 Gardelegen, eingeladener Vortrag.

K. Bertram, B. Fuhrmann, N. Geyer, A. Tonkikh, N. Wollschläger, P. Werner:

Thermische Leitfähigkeit von SiGe-Nanostrukturen.

DPG-Frühjahrstagung, 01. März 2013 Regensburg.

K. Bertram, B. Fuhrmann, N. Geyer, A. Tonkikh, N. Wollschläger, P. Werner, H. S. Leipner:

Thermal conductivity of Si–Ge-based nanostructures. MRS Spring meeting, 02. April 2013, San Francisco.

J. Čížek, M. Vlček, F. Lukáč, O. Melikhova, I. Procházka, W. Anwand, M. Butterling, R. Krause-Rehberg:

- Positron annihilation in flight: experiment with slow and fast positrons.**
SLOPOS-13 conference, 20. September 2013 München.
- J. Glenneberg, G. Wagner, A. Buchsteiner, M. Zenkner, T. Grossmann, C. Ehrhardt, S. G. Ebbinghaus, M. Diestelhorst, S. Lemm, W. Münchgesang, H. Beige, H. S. Leipner:
Investigation of innovative capacitors for energy storage based on 0–3 composites.
DPG-Frühjahrstagung, 10. März 2013 Regensburg.
- J. Glenneberg, G. Wagner, A. Buchsteiner, M. Zenkner, T. Großmann, C. Ehrhardt, S. G. Ebbinghaus, M. Diestelhorst, S. Lemm, W. Münchgesang, H. Beige, H. S. Leipner:
Characterization of novel capacitors for energy storage on the basis of 0–3 composites.
2nd International Conference on Materials for Energy, 12.–16. Mai 2013 Karlsruhe.
- H. S. Leipner, P. Werner, N. Geyer, K. Bertram, M. Trutschel, B. Fuhrmann, A. Tonkikh:
Silicon nanostructures for thermoelectric applications.
MRS Spring meeting, 02. April 2013, San Francisco.
- I. Ratschinski, H. S. Leipner, W. Fränzel, G. Leibiger, F. Habel, W. Mook, J. Michler:
Generation and propagation of dislocations and cracks in GaN single crystals.
DPG-Frühjahrstagung, 10. März 2013 Regensburg.
- I. Ratschinski, H. S. Leipner, F. Heyroth, W. Fränzel, G. Leibiger, F. Habel:
Characterization of dislocations and cracks in freestanding GaN single crystals.
21st Annual conference of the German Crystallographic Society, 19.–22. März 2013 Freiberg.
- M. Zhao, L. Li, Y. Yang, F. Heyroth, C. Zhou, T. Groth:
Comparative study of multilayer formation from biopolymers by ion pairing and covalent bonding. Summer School on Biomaterials and Regenerative Medicine. 8.–12. Juli 2013, Riva del Garda, Italy
([Student travel award](#))

Poster

- M. Butterling, W. Anwand, T. E. Cowan, M. Jungmann, C. Keßler, R. Krause-Rehberg, G. Staats, A. Wagner: **Start of user operation of the Mono-energetic Positron Source MePS.** 13th International workshop on Slow positron beam techniques and applications. 15.–20. September 2013 München.
- J. Haeberle, A. Krille, M. Jungmann, K. Kosev, A. Wagner, R. Krause-Rehberg:
Investigation of the timing behavior of fast photomultiplier tubes with short laser pulses.
16th International conference on Positron annihilation. 19.–24. August 2013 Bristol.
- C. Naidoo, N. P. van der Meulen, C. Vermeulen, R. Krause-Rehberg:
The production of ^{22}Na positrons at the iThemba labs. 16th International conference on Positron annihilation, 19.–24. August 2013 Bristol.
- C. Pientischke: **Simulation of the locally measured d_{33} of piezoelectric 1–3-composites.** Joint UFFC, EFTF and PFM conference. 21.–25. Juli 2013 Praha.
- M. Trutschel, J. Glenneberg, F. Heyroth, P. Werner, H. S. Leipner:
Hybrid Si/AIO_x thin films of the electron crystal–phonon glass type as a thermoelectric material.
11th European conference on Thermoelectrics. 18.–20. November 2013 Noordwijk.
- S. Kern, C. Pientischke, H. S. Leipner:
Validation of an Approximation Formula of the effective $d_{33,\text{eff}}$ of periodic and non-periodic 1–3-composites. Joint UFFC, EFTF and PFM conference. 21.–25. Juli 2013 Praha.
- M. Zhao, L. Li, Y. Yang, F. Heyroth, C. Zhou, T. Groth:
Formation of multilayers from collagen I and glycosaminoglycans by ion pairing and covalent bonding. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien, 26.–28. September 2013, Erlangen.

Mitveranstalter von Tagungen

Tagung des Fachverbandes MI: Mikrosonden+Mikroskopie zur 78. DPG-Frühjahrstagung Regensburg, März 2013. Organisatoren H. S. Leipner, E. Langer.

13th International workshop on Slow positron beam techniques and applications (SLOPOS-13). 15.–20. September 2013 München. Mitglied des International Advisory Committees: R. Krause-Rehberg.

