



.: Nanotechnikum Weinberg :.

Interdisziplinäres Zentrum
für Materialwissenschaften

Evaluationsreport 2016–2019

Jahresbericht 2019



Martin-Luther-Universität
Halle–Wittenberg

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

 www.cmat.uni-halle.de

 info@cmat.uni-halle.de

☎ +49 345 5525471

Redaktion: H. S. Leipner
© All rights reserved CMAT Halle 2020

Einleitung

Das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg (IZM) besteht mit seiner neuen Satzung seit dem Jahr 2010. Diese Satzung beinhaltet auch eine regelmäßige Evaluation des Zentrums, die durch externe Gutachter stattfindet. Seit dem Jahr 2010 hat das IZM in ein- oder zweijährigen Abständen einen Jahresbericht herausgegeben, der einen Überblick über die verschiedenen Zusammenarbeiten des IZM sowie die Nutzung des Reinraums gibt, der durch das IZM für die Universität betrieben wird. Die im Jahr 2020 durchzuführende Evaluation betrifft die Arbeit des IZM in der zweiten Evaluationsperiode seit 2016. Aus diesem Grunde wird der Bericht für das Jahr 2020 durch einen Evaluations- und Jahresbericht ersetzt. Er beinhaltet neben einem Überblick über die Kooperationen der letzten beiden Jahre eine Liste von Highlights aus den letzten Jahren. Außerdem erstrecken sich die tabellarischen Bereiche (Drittmittel, Kooperationspartner) in diesem Fall nicht nur über das letzte Jahr, sondern über die gesamte Evaluationsperiode. Für die Evaluation wird der Bericht durch die Jahresberichte der vergangenen Jahre ergänzt und ist im Zusammenhang zu sehen. So sind die wesentlichen Informationen im folgenden Evaluationsbericht für die Jahre 2016–2020 zusammengefasst, für Details der Zusammenarbeiten kann auf die jeweiligen Jahresberichte zurückgegriffen werden.

Georg Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg	7
Personal	11
Kooperationen	12
Drittmittel	14
Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg	15
Forschungsschwerpunkte und -Highlights der Kooperationen 2016–2019	21
Forschungsergebnisse 2019	59
Erzeugung großflächiger periodischer Nanostrukturen für die Plasmonik	61
Hyaluronan-Chondroitin sulfate redox-sensitive hydrogel for 3D-bioprinting	63
Thermoresponsive polyelectrolyte multilayers as bioactive substrate for cell sheet engineering	65
Ferroelectric domain and polarization control of photovoltaic effect in BiFeO ₃ thin films	69
Photoelectrical properties of ferroelectric Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ thin films and impact of sub-band gap states	71
Joint development of efficient monolithic perovskite-silicon tandem solar devices	73
Magnetooptische Linsen in Dünnschichten aus Yttrium-Eisen-Granat	77
Freestanding three-dimensional Yttrium-iron-garnet magnon nanoresonators	79
Transfer of micron-sized YIG structures with very low Gilbert damping on arbitrary substrates	81
Vacancy complexes in nonequilibrium germanium-tin semiconductors	83
Strukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtsolarzellen	87
Schädigende Wirkung von niedrigintensiver optischer Strahlung an anorganischen Buntpigmenten	91
Farbabstandsmessungen an Bleioxidpigmenten	93
Titan–Komposit-Materialien für Bipolarplatten für die Wasserelektrolyse	95
Kompositschichten aus P(VdF-HFP), LiTfSI und LLZO als Elektrolytschicht für Li-Ionen-Batterien	97
Funktionale Additive in polymerbasierten Li-Ionen-Batterien	99
Biologisch abbaubare Partikel über Einkapsulierungsmethoden	101
<i>E</i> -Feld-induzierte Änderung der Phasenzusammensetzung in P(VDF-HFP)-Schichten	103
Hochtemperatur-Nickeloxide als effiziente und stabile Katalysatoren in alkalischen Elektrolyseuren	105
Herstellung von Mikroelektroden für die Anwendung in der elektrochemischen Rastermikroskopie	107
Cu-Ga-Se compositions for photoelectrochemical water splitting	109
Ultrafast charge carrier dynamics of CuBi ₂ O ₄ through fs transient absorption spectroscopy	113
Publikationen des IZM 2016–2019	115
Qualifizierungsarbeiten am IZM 2016–2019	124
Mitveranstalter von Tagungen 2016–2019	126

Das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg (Nanotechnikum Weinberg)

Struktur und Aufgaben

Das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften (IZM) ist eine zentral geführte Institution der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg. Es dient der Förderung der interdisziplinären Zusammenarbeit der verschiedenen naturwissenschaftlich-technischen Institute untereinander, aber auch mit der Medizinischen Fakultät und darüber hinaus mit außeruniversitären Einrichtungen. Die wissenschaftliche Zielsetzung umfasst dabei die Materialwissenschaften auf dem Gebiet der Physik, der Chemie bzw. der Biowissenschaften. Getragen wird das Zentrum von der Naturwissenschaftlichen Fakultät I (Biochemie/Biotechnologie, Biologie, Pharmazie), der Naturwissenschaftlichen Fakultät II (Chemie, Physik und Mathematik) sowie der Naturwissenschaftlichen Fakultät III (Agrar- und Ernährungswissenschaften, Geowissenschaften und Informatik). Damit gehört das IZM offiziell zu den interdisziplinären wissenschaftlichen Einrichtungen (IWE) der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg und unterliegt einer entsprechenden Ordnung. Das IZM hat seit 2013 ein jährliches Haushaltsbudget von 25.000 € (vor 2013 ca. 30.000 €) für die Reparatur und Instandhaltung aller vom IZM betriebenen Geräte, für seinen Grundverbrauch im Reinraum und in den Laboren, für Arbeitsschutzmittel sowie für sonstige Sachausgaben, die nicht über Drittmittel finanziert werden können.

Eine zentrale Rolle spielt das IZM als gemeinsame Experimentierplattform und Serviceeinrichtung auf dem naturwissenschaftlichen Weinberg-Campus für die Aktivitäten innerhalb des ausgewiesenen Schwerpunktes Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität. Diese Plattform wird durch den Betrieb der Infrastruktur des IZM und insbesondere den Reinraum der Universität geschaffen. Satzungsgemäße zentrale Aufgabe der im Zentrum angestellten Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter ist es, den Betrieb dieser Infrastruktur sowie des Reinraums zur Unterstützung interdisziplinärer Forschung aller Fakultäten zu gewährleisten und durch Mitarbeit bei der Durchführung von Drittmittelprojekten beteiligter Hochschullehrerinnen und Hochschullehrer sowie über die Einwerbung eigener Drittmittel zur Finanzierung beizutragen.

Innerhalb des IZM sind fest angestellt: 1 habilitierter Mitarbeiter (Privatdoz. Dr. H. S. Leipner) als wissenschaftlicher Geschäftsführer, 2 promovierte Mitarbeiter (Dr. F. Heyroth, Dr. B. Fuhrmann) als Leiter von Laborbereichen, 2 Diplomphysiker (F. Syrowatka, S. Schlenker) für die Projektbearbeitung bzw. technisch-wissenschaftliche Unterstützung, 1 Sekretärin (S. Stahn) für die Projektverwaltung und Geschäftsbearbeitung.

Sitz des IZM ist seit 2007 das Nanotechnikum Weinberg als Mietobjekt der Universität innerhalb des Gebäudes des Bio–Nano-Zentrums der Technologie- und Gründerzentrum (TGZ) Halle GmbH. Hier befinden sich die zentralen Laborbereiche des IZM: Nanostrukturierung/-analytik, Elektronenmikroskopie/Spektroskopie, Positronenannihilation/Kristalldefektphysik und Lithographie/Reinraumtechnologien.

Im Zentrum der Forschungsaktivitäten des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften stehen nanostrukturierte Materialien, die Mikro- und Nanoanalytik sowie die Realstruktur von Festkörpern, wo einerseits eigenständige Forschungsprojekte bearbeitet und andererseits Kooperationsleistungen angeboten werden. Langjährige Erfahrungen bestehen unter anderem auf dem Gebiet der Untersuchung von Defekten und Nanostrukturen in Halbleitern, Keramiken und anderen Materialien. Dazu werden verschiedene Verfahren der hochauflösenden Materialdiagnostik, insbesondere der analytischen Elektronenmikroskopie und der Positronenannihilation eingesetzt. Das IZM hat sich zum zentralen Ansprechpartner für elektronenmikroskopische Untersuchungen in materialwissenschaftlichen Fragestellungen innerhalb der Universi-

täten entwickelt. So werden in Kooperation mit anderen Einrichtungen technologisch hochinteressante Werkstoffe wie Biomaterialien, Polymere, Gläser, nichtkonventionelle Metalle als Volumenmaterial, Komposite oder Schichtstrukturen analysiert. Das Zentrum beschäftigt sich mit aktuellen parallelen und seriellen lithographischen Strukturierungsmethoden wie UV-Kontaktbelichtung, Laserinterferenz-, Elektronenstrahl- und Nanoimprintlithographie. Schwerpunkte der Kooperation liegen auf folgenden Gebieten:

- hochauflösende Materialcharakterisierung mittels Elektronenmikroskopie (insb. Rasterelektronenmikroskopie unter Umweltbedingungen – ESEM),
- Entwicklung von lithographischen Strukturierungsverfahren und Dünnschichtdeposition,
- Abbildung und Diagnostik mittels analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (energiedispersive Röntgenmikroanalytik – EDX und Elektronenenergieverlustspektroskopie – EELS),
- optische Charakterisierung von dünnen Funktionsschichten (Ellipsometrie, Ramanspektroskopie, Photolumineszenz, Kathodolumineszenzmikroskopie),
- Defektspektroskopie und -mikroskopie von Festkörpern (Positronenannihilation, Barrierenstromabbildung – EBIC, Transmissionselektronenmikroskopie).

Im Laborbereich Nanostrukturierung/-analytik (Ansprechpartner Privatdoz. Dr. H. S. Leipner) stehen im IZM selber Materialien für erneuerbare Energien im Mittelpunkt. Ziel der eigenständigen Projekte auf dem Gebieten der Thermoelektrik, der Photovoltaik und der Energiespeicherung ist ein Beitrag zur Entwicklung neuartiger, hocheffizienter Bauelemente zur umweltfreundlichen Energiegewinnung, -wandlung und -speicherung. Der Laborbereich Elektronenmikroskopie/Spektroskopie (Ansprechpartner Dr. F. Heyroth) zielt auf die Erforschung der mikroskopischen/nanoskopischen Materialeigenschaften und ihrem chemisch-strukturellen Aufbau als Voraussetzung zum Verständnis moderner Werkstoffe. Für die interdisziplinäre Projektbearbeitung verfügt dieser Laborbereich über verschiedene mikroskopische und analytische Untersuchungstechniken. Neben der hochauflösenden Abbildung der Oberflächentopographie eröffnet der verfügbare Gerätepool die Möglichkeit zur Charakterisierung der Chemie im Nanometerbereich mittels EELS mit höchster spektraler Auflösung oder die Durchführung von *in-situ*-Experimenten wie zum Beispiel die Messung elektronenstrahlinduzierter Ströme (EBIC) mit Nanomanipulatoren. Hinzu kommt eine grundlegende Ausstattung zur optischen Spektroskopie (Ramanmikroskopie, Ellipsometrie, Absorptionsspektroskopie) und zur Rasterkraftmikroskopie und optischer Nahfeldmikroskopie, die zur Materialcharakterisierung in Korrelation mit der Mikroskopie eingesetzt wird. Der Laborbereich Positronenannihilation/Kristalldefektphysik ist eine langjährige Spezialrichtung in Halle und wird gemeinsam mit dem Institut für Physik (Ansprechpartner Prof. Dr. R. Krause-Rehberg) betrieben. Im IZM steht ein Labor für die Materialforschung mit Hilfe der Positronenannihilation mit allen relevanten Methoden zur Verfügung (insb. Lebensdauerermessung, Dopplerverbreiterung, Positronenstrahlsystem). Dabei können in kristallinen Festkörpern Kristalldefekte wie beispielsweise Leerstellen, Leerstellenkomplexe, Voids, Versetzungen und Nanoausscheidungen untersucht werden. In Polymeren kann das offene Volumen zwischen den Molekülketten charakterisiert und in mesoporösen Materialien die Größe und Größenverteilung von Nanoporen bestimmt werden. Als externer Messplatz wurde die intensive, gepulste Positronenquelle EPOS am Linearbeschleuniger ELBE des Helmholtzzentrums Dresden-Rossendorf realisiert. Dieser Messplatz mit weltweit einmaligen Parametern wie extrem große Zeitauflösung bei hoher Intensität steht externen Nutzern zur Verfügung.

Im Bereich der Bildgebung und Nanoanalytik ist es dem IZM gelungen aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) Gelder für ein neues Rasterelektronenmikroskop einzuwerben, das Anfang 2020 installiert wurde und nun als zentrale Einrichtung zur Verfügung steht. Das Mikroskop wird durch Mitarbeiter des IZM betrieben. Hiermit konnte der Bereich der Rasterelektronenmikroskopie wieder dem neuesten Stand der Technik angepasst werden. Bei dem Gerät handelt es sich um ein Gemini 500 der Firma Zeiss. Es ist vor allem als Niederspannungselektronenmikroskop ausgelegt. Es ermöglicht eine Abbildung von Strukturen mit einer Beschleunigungsspannung der Primärelektronen von 1 kV und weit darunter mit hoher Auflösung (bis zu 0.9 nm @1 kV, 1 nm @500 V) um z. B. Aufladungen bei isolierenden Proben oder

Strahlenschädigungen bei Polymeren zu reduzieren. Zur effizienten kontrastreichen Signaldetektion bei diesen Anregungsbedingungen ist das Gerät neben den klassischen Detektoren mit einem Inlensdetektorsystem für Sekundär- und Rückstreuelektronen ausgestattet. Für analytische Zwecke ist es möglich die Probenaufladung über eine Gasatmosphäre in der Probenkammer zu reduzieren (VP-Modus). Zur Elementanalytik mittels EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) verfügt das Gerät neben einem hocheffizienten Silizium-Drift-Röntgendetektor (Oxford Ultim Max 100 mm²) zusätzlich über einen weiteren fensterlosen Detektor (Oxford Ultim Extreme). Durch Verzicht auf das Eintrittsfenster und dessen Signalabsorption wird dabei eine effiziente Signaldetektion bei Anregungsspannungen von wenigen kV ermöglicht. Damit verbunden sind kleinere Anregungsvolumina, wodurch die Ortsauflösung der Elementanalytik steigt. Zusätzlich können Elemente bis hin zu Lithium nachgewiesen werden. Ergänzt werden die analytischen Möglichkeiten des Mikroskops durch einen Detektor (Oxford C-Nano) zur Aufzeichnung der Elektronenrückstreubeugung (EBSD), um die Mikrotextrur kristalliner Proben lokal analysieren zu können. Das IZM verfügt damit über ein hervorragendes Instrument zur Abbildung und Charakterisierung von Nanostrukturen insbesondere für die prozessbegleitende Analytik zur Optimierung der Prozesse bei der Herstellung der verschiedensten Nanostrukturen.

Zentrales Element der Aktivitäten innerhalb des Nanotechnikums Weinberg ist der Reinraumtrakt, der gemeinsam mit dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle, dem Fraunhofer-Forschungszentrum für Silizium-Photovoltaik (CSP) und dem Fraunhoferinstitut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (IMWS) genutzt wird. Der Reinraumtrakt umfasst Bereiche der Reinraumklassen 10000 (ISO 7, „Grauraum“), 100 (ISO 5, „Reinraum“) und lokal der Klasse 10. Die Temperatur beträgt konstant $20,5 \pm 1$ °C (bzw. $20,5 \pm 0,1$ °C im Bereich der Reinraumklasse 10 für die Elektronenstrahlolithographie) bei einer relativen Luftfeuchte von $42,5 \pm 5$ %. Zur Gewährleistung der Bedingungen erfolgt pro Stunde ein 150facher Luftwechsel (290fach im Elektronenstrahlolithographiebereich der Klasse 10). Die zur Verfügung stehende Experimentierfläche des Reinraums (Klasse 100/10) beträgt ca. 210 m². Hinzu kommen ca. 410 m² Grauraumfläche, die sowohl für Experimente als auch für Serviceeinrichtungen genutzt werden. Für die Durchführung der Reinraumarbeiten ist der Laborbereich Lithographie/Reinraumtechnologien (Ansprechpartner Dr. B. Fuhrmann) des IZM zuständig. Neben der Projektbearbeitung und Betreuung von Kooperationsleistungen wird die Aufrechterhaltung des Betriebes, der Integrität und der Sicherheit des Reinraumtraktes durch diesen Laborbereich gewährleistet. Die technische Betreuung und Wartung erfolgt in Abstimmung mit dem Vermieter (TGZ) und dem von ihm beauftragten Gebäudemanagement.

Die Leitung und Koordination der Vorhaben im Reinraumtrakt obliegt seit 2009 nach der universitätsinternen Festlegung dem Fachgruppenleiter der Fachgruppe Nanostrukturierte Materialien des Instituts für Physik (Prof. Dr. G. Schmidt), derzeit zugleich geschäftsführender Direktor des IZM. Die Mietkosten des Reinraumtraktes (zusammen mit den Betriebskosten für Energie, Wasser, Klimatisierung, Wartung/Instandhaltung der Reinraumtechnik) werden zentral von der Universität getragen; ein geringer Beitrag wird vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik als Untermieter geleistet. Die Kosten für Verbrauchsmittel und Geräte müssen von den Nutzern erbracht werden.

Seit Inbetriebnahme wurde eine Vielzahl von Geräten im Reinraum installiert, wobei konsequent folgende Strategie verfolgt wurde. Die Geräte gehören jeweils Arbeitsgruppen der Universität, die für die Installation, den Erhalt und die Betriebskosten (außer Strom und Kühlung) zuständig sind. Jedes Gerät muss in sinnvollem Umfang auch für andere Arbeitsgruppen zugänglich sein. Zur Erleichterung der Nutzung durch Kooperationspartner ist an fast allen Geräten jeweils ein Mitarbeiter des IZM eingewiesen, so dass Nutzung durch andere Arbeitsgruppen zwar mit Zustimmung des Hauptnutzers aber ohne eine direkte Arbeitsbelastung für dessen Arbeitsgruppe erfolgen kann. Dies ermöglicht zum Beispiel die kurzfristige Prozessentwicklung durch Mitarbeiter des IZM unter Nutzung aller im Reinraum vorhandenen Anlagen. Bei umfangreicherer Fremdnutzung erfolgt zumeist eine Einweisung eines Mitarbeiters der interessierten Arbeitsgruppe sowie (falls relevant) eine Beteiligung an den direkten Betriebskosten (Materialeinsatz, Wartung). Grundsätzlich werden für die Nutzung des Reinraums aber keine Gebühren erhoben, was gerade bei kurzfristigen

Experimenten kleinen Umfangs die Arbeit sehr erleichtert und die Auslastung des Reinraums erhöht.

Bereits zur letzten Evaluation stand im Reinraum eine komplette Prozesskette zur Herstellung von Nanostrukturen und Bauelementen zur Verfügung. Diese reicht von der Dünnschichtdeposition und thermischer Behandlung über Lithographie (inkl. Lacktechnologie), Strukturierung und Ätzprozesse bis zum Bonden fertiger Elemente. Zusätzlich steht im Reinraumtrakt Charakterisierungstechnik in begrenztem Umfang zur Verfügung. Hierbei sind in vielen Bereichen alternative Verfahren verfügbar.

In den letzten Jahren konnte diese Ausstattung noch erweitert werden. So wurden aus Mitteln des EFRE ein weiteres leistungsfähiges optisches Mikroskop der Firma Keyence beschafft, das über digitale Bildverarbeitung vor allem die Prozesskontrolle erleichtert. Außerdem wurde ebenfalls durch den EFRE 2018 ein maskenloser UV-Belichter beschafft, der die Elektronenstrahlolithographie deutlich entlastet und in vielen Fällen auch den Kontaktbelichter ersetzen kann. Die AG Nichtlineare Nanophotonik hat außerdem eine neue Anlage für reaktives Ionenätzen beschafft, die gerade installiert wurde.

Zur Reinraumausstattung sind insbesondere aufzuführen:

- Dünnschichtdeposition
 - gepulste Laserdeposition (komplexe Oxide)
 - organische Molekularstrahldeposition (organische Halbleiter)
 - Elektronenstrahl- und thermische Verdampfung in mehreren Anlagen (Metalle und Isolatoren)
 - Magnetronspütern (Metalle und Isolatoren)
 - Atomic layer deposition (zwei Anlagen, z. B. für ZnO, Al₂O₃)
 - Plasma enhanced CVD (Si₃N₄ und SiO₂)
- Lithographie
 - 2 Anlagen für Elektronenstrahlolithographie
 - UV-Mask-Aligner
 - Laserinterferenzlithographie
 - Nanoimprintlithographie
 - Maskenloser UV-Belichter Typ ML3 der Firma Durham Magnetooptics
- Trockenätzen
 - reaktives Ionenätzen (chlorbasiert)
 - reaktives Ionenätzen (fluorbasiert)
 - Ar-Ionenstrahlätzen mit Endpunktdetektion
- Charakterisierung
 - optische Mikroskopie
 - Profilometrie (Dektak)
 - magnetooptische Kerrspektroskopie

Diese große Auswahl an Alternativen ermöglicht maximale Flexibilität bei der Prozessentwicklung in verschiedensten Bereichen, so dass bei den meisten Anfragen eine Lösung innerhalb des Reinraums gefunden werden kann.

Personal des IZM

Direktorium

Prof. Dr. G. Schmidt	Institut für Physik	(Geschäftsführender Direktor)
Prof. Dr. J. Schilling	Institut für Physik	(Stellvertretender Geschäftsführender Direktor)
Privatdoz. Dr. H. S. Leipner	IZM	(Wissenschaftlicher Geschäftsführer)
Prof. Dr. M. Bron	Institut für Chemie	
Prof. Dr. T. Groth	Institut für Pharmazie	
Prof. Dr. R. Scheer	Institut für Physik	

Wissenschaftlicher Beirat

Prof. Dr. J. D. Enke	Universität Leipzig
Prof. Dr. J. Poon	Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle
Dr. F. J. Schmitt	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

Permanente Mitarbeiter

Dr. F. Heyroth	Elektronenmikroskopie/Spektroskopie, Elektronenstrahlolithographie
Dr. B. Fuhrmann	Lithographie/Reinraumtechnologien, Beschichtung
Privatdoz. Dr. H. S. Leipner	Nanostrukturierung/-analytik, Materialien für erneuerbare Energien
Diplomphys. S. Schlenker	Reinraumtechnik, Prozessierung
S. Stahn	Sekretariat, Projektverwaltung
Diplomphys. F. Syrowatka	Mikroskopie, Vakuumtechnik, Reinstgase

Kooperationen

Neben den eigenen Forschungsprojekten ist Hauptziel des IZM die Zuarbeit und Kooperation für materialwissenschaftliche Fragestellungen. Hierbei war der Ausgangspunkt die Charakterisierung von Materialien der Hauptaufgabenbereich. Mit der fortschreitenden Ausstattung des Reinraums treten jedoch auch die Prozessentwicklung und Probenherstellung immer mehr in den Vordergrund. Im Folgenden sind die Kooperationspartner an der MLU sowie die externen Kooperationspartner aufgelistet, zusammen mit einer stichwortartigen Beschreibung der Kooperationen. Details können dem Abschnitt Highlights der Kooperationen sowie den Jahresberichten entnommen werden, in denen die einzelnen Arbeiten beschrieben sind.

Kooperationspartner an der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

Im Folgenden sind die wichtigsten universitätsinternen Kooperationspartner nach Instituten sortiert gelistet.

- Institut für Physik
 - Fachgruppe Biophysik (Prof. Dr. J. Laufer) – Elektronenmikroskopie und elektronenmikroskopische Präparation, Biomaterialien
 - Fachgruppe Funktionale oxidische Grenzflächen (Prof. Dr. K. Dörr) – elektrische und strukturelle Charakterisierung von Superkondensatoren, piezoelektrische Untersuchungen von Kompositen, Elektronenmikroskopie keramischer Materialien
 - Fachgruppe Mikrostrukturbasiertes Materialdesign (Prof. Dr. R. Wehrspohn) – Herstellung und Charakterisierung von Siliciumnanopartikeln, Untersuchung von schwarzem Silicium, Funktionalisierung von Al₂O₃-Dünnschichten
 - Fachgruppe Nanostrukturierte Materialien (Prof. Dr. G. Schmidt) – Lithographieentwicklungen, Charakterisierung von Nanostrukturen, Funktionalisierung von Oxidschichten, Reinraumtechnologien
 - Fachgruppe Optik (Prof. Dr. G. Wolterdorf) – Präparation und Strukturierung magnetischer Dünnschichten und Hybridsysteme
 - Fachgruppe Photovoltaik (Prof. Dr. R. Scheer) – Kontaktierung, mikroskopische Charakterisierung, Positronenlebensdauermessungen, Defektstudien in Halbleiter, Degradation
 - Fachgruppe Nichtlineare Nanophotonik (Prof. Dr. J. Schilling) – Nanostrukturierung für Si-Photonik, Plasmonik von porösen Schichten und Nanostrukturen, Fabrikation von Wellenleitern und Mikroresonatoren, Charakterisierung von Quantenpunkten, Fabrikation von Dioden
- Institut für Chemie
 - Fachgruppe Festkörperchemie (Prof. Dr. S. Ebbinghaus) – Synthese und Charakterisierung von 0–3-Kompositmaterialien und Keramiken für die Energiespeicherung
 - Fachgruppe Makromolekulare Chemie (Prof. Dr. W. Binder) – analytische Elektronenmikroskopie von Nanokompositen
 - Fachgruppe Technische Chemie erneuerbarer Energien (Prof. Dr. M. Bron) – mikroskopische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien und Katalysatoren
- Institut für Pharmazie
 - Fachgruppe Biomedizinische Materialien (Prof. Dr. T. Groth) – spektroskopische Ellipsometrie, Zelladhäsion durch nanostrukturierte Oberflächen, Oberflächenmodifikation mit Hilfe von Biomolekülen, Laserinterferenzlithographie
 - Fachgruppe Pharmazeutische Technologie und Biopharmazie (Prof. Dr. K. Mäder) – Charakterisierung von Lipidmikropartikeln, Bioschichten

- Zentrum für Innovationskompetenz SiLi-Nano
 - Arbeitsgruppe „Light for Hydrogen“ (Dr. A. W. Majenburg) und Arbeitsgruppe „Light for high-voltage photovoltaics“ (Dr. A. Bhatnagar) – Nanostrukturierung für Si-Photonik und Plasmonik von porösen Schichten und Nanostrukturen, Fabrikation von Wellenleitern und Mikroresonatoren, Charakterisierung von Quantenpunkten, Fabrikation von Dioden

Externe Kooperationspartner

- Allresist Strausberg – gemeinsame Entwicklung von Resistmaterialien für die Lithographie
- Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin – Bauteilprüfung mittels Ultraschall
- Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki – Projektpartner zur Versetzungsscharakterisierung, zur Entwicklung von defektarmen GaN-Wafern
- ENFAS GmbH – Projektpartner für Kompositsuperkondensatoren
- Enspring GmbH – Projektpartner für die Entwicklung von Feststoffbatterien
- FH Dessau – gemeinsames Vorhaben zur Archäometrie
- FH Erfurt – Lichtschädigung von Materialien
- Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP – Partner in diversen Drittmittelprojekten, u. a. zur Photovoltaik, Kooperation im Reinraumtrakt mit gemeinsamer Gerätenutzung
- Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen – Partner in diversen Drittmittelprojekten, Kooperation im Reinraumtrakt mit gemeinsamer Gerätenutzung
- Freiburger Compound Materials GmbH (FCM) – Projektpartner zur Entwicklung von defektarmen GaN-Wafern
- Hanwha Q Cells Bitterfeld-Wolfen – Entwicklung nasschemischer Ätzprozesse
- Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf – Aufbau der gepulsten Positronenquelle EPOS als Messplatz für interne und externe Nutzer
- HWTK Leipzig – Energiespeicherung in neuartigen Gebäudeelementen
- Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig – Untersuchung poröse Gläser, Phasenseparation, EELS und Positronenannihilation
- Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie – Projektpartner für optische Spektroskopie und Degradation von Halbleitern
- Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle – Partner in diversen Drittmittelprojekten, u. a. Unterstützung bei der Elektronenstrahlolithographie und Transmissionselektronenmikroskopie, Kooperation im Reinraumtrakt mit gemeinsamer Gerätenutzung
- Nachwuchsgruppe Innovative Sensor- und Funktionswerkstoffe der Universität Bremen – Projektpartner bei der Entwicklung von Batteriematerialien
- Smart Membranes – Funktionalisierung von makroporösem Silicium
- Solar World Innovations – Projektpartner zur Defektcharakterisierung von Solarsilicium

Drittmittel

Drittmittelprojekte der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, die insbesondere den Reinraumtrakt des Nanotechnikums Weinberg mitnutzen

Förderer	Kurzname	Laufzeit	Gesamtbetrag in €	Projektleiter
EU	Ecomagics	01.01.2012– 31.12.2016	1.500.000	G. Woltersdorf
DFG	GR 1290/10-1	01.05.2013– 31.07.2017	264.000	T. Groth
BMBF	PosiAnalyse	01.07.2013– 31.12.2016	256.500	R. Krause- Rehberg
DFG	SFB 1538	01.06.2014– 31.05.2017	338.000	G. Schmidt G. Woltersdorf
DFG	Spincat	01.10.2014– 30.03.2019	398.000	G. Schmidt G. Woltersdorf
DFG	KR1269/24-1	11.05.2015– 10.05.2018	207.700	R. Krause- Rehberg
BMBF	C ³ Superkon	01.07.2015– 31.03.2017	312.000	H. S. Leipner
DFG	Hyperlinsen	01.07.2015– 30.06.2018	200.000	J. Schilling
DFG	Tailored Disorder	01.07.2015– 31.08.2018	220.850	R. Wehrspohn
DAAD	Anti-inflammatorische Oberflächenmodifizierungen	01.10.2015– 30.04.2019	45.000	T. Groth
BMBF	Struktursolar II	01.10.2015– 31.12.2019	1.031.631.35	R. Scheer
DFG	SFB 762 TP B9	01.01.2016– 31.12.2019	541.000	G. Schmidt
BMBF	Light for high voltage photo- voltaics	01.06.2016– 31.05.2021	2.500.000	A. Bhatnagar
LSA	Photovoltaik und Photonik	01.08.2016– 31.12.2019	1.500.000	J. Schilling D. Lausch
DFG	OSV	01.09.2016– 31.08.2019	210.500	G. Schmidt
LSA	CBS7	01.10.2016– 30.09.2019	238.000	T. Groth
BMBF	ZIK SiLi-nano/AG Light for Hydrogen – Nanostructure design for photocatalytic water splitting	01.10.2016– 30.09.2021	3.664.323	A. W. Maijen- burg
LSA/EFRE	INZELL	19.07.2017– 30.04.2021	964.254	H. S. Leipner R. Schlegel
ESF	AGRIPOLY Funktionspo- lymere	01.10.2017– 30.09.2020	78.000	T. Groth

DFG	SFB 762 Synthesis and characterization of self-assembled oxide vertical interfaces	01.11.2017– 31.12.2020	180.000	A. Bhatnagar
DFG	GR 1290/12-1	01.01.2018– 31.12.2020	238.000	T. Groth
DFG	SFB/TRR 227	01.01.2018– 31.12.2021	719.000	G. Schmidt G. Woltersdorf T. Kamprath
DFG	Scanning Electron Microscopy equipped with Electron-Dispersive X-ray Spectroscopy	01.04.2018– 31.10.2019	399.840	A. W. Majjenburg
LSA/EFRE	Niederspannungsraster-elektronenmikroskopie	01.01.2019– 30.09.2020	640.000	G. Schmidt H. S. Leipner
BMBF	SpinGMI	01.10.2019– 30.09.2023	457.295	G. Schmidt
BMWi	EFFCIS II	01.04.2020– 31.03.2023	373.076	R. Scheer
DFG– RFBR	Collective Mie-resonances for active elements in silicon photonics	01.10.2020– 31.12.2023	240.049	J. Schilling

Industrieprojekte

Titel	Laufzeit	Gesamtbetrag in €	Projektleiter
Effiziente Energiespeicherung auf neuartigen K-Cap-Kondensatoren (ECES)	01.04.2015– 30.06.2018	1.000.000	F. Lange H. S. Leipner
Ätzprozessing von multikristallinem Silicium	01.11.2016– 31.12.2017	13.300	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

mern 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

- Raith PIONEER (Bj. 2010) [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Elektronenstrahlbelichter mit Feldemissionskathode und laserinterferometrisch kontrolliertem Probenstisch, Primärstrahlenergie: 0.5...30 keV, Strahldurchmesser (Auflösung) $\leq 2,5$ nm ($\leq 1,6$ nm), kleinste Strukturgröße ≤ 20 nm, Field stitching accuracy ≤ 50 nm (mean + 2σ), Overlay accuracy (alignment) ≤ 50 nm (mean + 2σ), Laserstage travel range 50 mm \times 50 mm \times 25 mm
- JEOL JBX 6300FS (Bj. 2008) [MPI für Mikrostrukturphysik]
elektrostatischer Elektronenstrahlbelichter mit Feldemissionskathode und laserinterferometrisch kontrolliertem Probenstisch sowie elektrostatischem Ablenssystem, Primärstrahlenergie: 100 keV, 8"-Wafer mit Schreibfeld bis zu 6", Driftstabilität (nm/h) $\rightarrow 0$, kleinste Strukturgröße 5 nm, Field stitching accuracy 14 nm, Overlay accuracy 8 nm (2020 in Aussonderung)
- 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 μ m, Maskenalignment: $> 0,25$ μ m
- OBIDUCAT Nanoimprinter NIL-2,5" [IZM]
Hotembossing max. 250 °C, 70 bar, max Stempel-Substratgröße 65 mm Durchmesser
- Laserinterferenzlithographie [IZM/Institut für Physik, AG Nichtlineare Nanophotonik]
Herstellung regelmäßiger Nanostrukturen mit Perioden von 150...700 nm, max. Probengröße: 50 mm Durchmesser, Laser: 266 nm, 10 mW
- ML3 maskenloser UV-Belichter ML3 (DMO) [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Laserschreiber mit Spiegelarray, 385 nm Laser, 150 mm \times 150 mm Probengröße

Trockenätzen

- Oxford Plasmalab 100 System [Institut für Physik, AG Nichtlineare Nanophotonik]
reaktives Ionenätzen, Plasmaquelle RIE/ICP mit max. 300 W/5000 W, Wafer 4" oder 6", zwei Prozesskammern (F- bzw. Cl-Prozesse)
- Plasmaätzter 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]
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 HV-Metallbeschichtung

- 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
- Korvus Hex [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien/AG Photovoltaik]
Hochvakuum-Beschichtungsanlage, thermische Bedampfung und Sputtern diverser Metalle, ITO, integriert in Sylatex-Glovebox
- Parylenbeschichtungsanlage P6 [Institut für Physik, AG Medizinische Physik]
Diener Electronic, Beschichtung mit Parylenen N, C, D, F-VT4 mit Schichtdicken 0,05...30 µm, Flüssigstickstoffkühlfalle, 1,6 kW Pyrolyse 750 °C, Silanverdampfer
- BESTEC IBS mit Sylatex-Glovebox [IZM]
Hochvakuum-Ionenstrahlbeschichtung von keramischen Batteriematerialien und Metallen, 1000 °C-Substrathalter 1", Manipulator für 2 × 2"-Targets, Kaufmann-Ionenquelle, Glovebox für lösemittelfreies Arbeiten

Waferprocessing

[IZM]

- Nassbänke für die RCA-Reinigung von 4", 6" und 8"-Wafern
beheizbare PTFE-Prozessbecken mit Mediuenumlauf und Partikelfiltration, Quick-Dump-Rinser zum Spülen mit LF-Endpunktdetektion, Trockenschleudern Semitool SRD 101 für Prozesscarrier
- Nassbänke mit beheizbaren Quarz- und Kunststoffbecken
Ätzen von Wafern bis 6" sowie Quick-Dump-Rinsern mit LF- Endpunktindikation
- Heizplatten und Spincoater WSD-400
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
Schleuderbeschichtung homogener Lackschichten für Photo- bzw. E-Beam-Lithographie, Vakuumchucks für Probengrößen von 5×5 mm² bis 3", max. 8000 U/min
- 2 Abzüge für Arbeiten mit HF
- Heizplatten Gestigkeit PZ14
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 μm , max. Scanlänge: 55 mm
- Zeiss Axiotron [IZM]
lichtmikroskopische Waferinspektion
- Magnetooptische Kerrspektroskopie [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Charakterisierung ferromagnetischer Schichten bei Zimmertemperatur, max. Probengröße: 1,5×1,5 cm², Magnetfeldbereich: ± 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

Laborbereiche des IZM

Elektronenmikroskopie

- TEM LEO 912 OMEGA (Bj. 2001) [Institut für Physik, AG Medizinische Physik]
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-Option (SiLi-Detektor von EDAX) 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 Zeiss Gemini SEM500 (Bj. 2019) [IZM]
hochauflösendes Low-voltage Rasterelektronenmikroskop, Abbildung mit < 1 kV mit Punktauflösung < 1 nm, Inlensdetektorsystem für Sekundär- und Rückstreuielektronen, EDX mit Silizium-Drift-Röntgendetektor Oxford Ultim Max 100 mm² und fensterlosem Detektor Oxford Ultim Extreme, Oxford C-Nano-Detektor zur Aufzeichnung der Elektronenrückstrahlbeugung (EBSD)

Elektronenmikroskopische Präparation

[IZM]

- Fadensägen, Diamantpräzisionsäge, Ultraschallbohrer, Schleif- und Poliergeräte, Dimpler
- Precision Ion Polishing System Gatan 691
Ar-Ionenätzler bei Raumtemperatur
- 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]
Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität, Dotierung, Verspannung, räumliche Auflösung: 1...10 μm , spektrale Auflösung: 2...6 cm^{-1}
- spektrales Ellipsometer J. A. Woollam M-2000 (Bj. 2007) [IZM]
Bestimmung von Schichtdicke, Homogenität sowie komplexem Brechungsindex dünner Schichten und Schichtsysteme
- 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
- Glimmentladungsspektrometer GDA 750 HR (Bj. 2016) [Institut für Physik, AG Photovoltaik]
Hersteller SPECTRUMA Analytik GmbH, Glimmentladungsspektroskopie mit DC- und gepulstem HF-Plasmagenerator zur Elementanalyse im Tiefenprofil. Durchmesser der Messfläche 2.5 mm². Optisches Spektrometer zur Detektion der im Plasma angeregten Elementlinien ausgestattet mit Photomultiplier-Kanälen und CCD-Detektor
- Lumineszenzmessplatz [IZM und Institut für Physik, AG Nichtlineare Nanophotonik]
Photolumineszenz, Elektrolumineszenz, Photolumineszenz-Emission für temperaturabhängige Messungen, He-Ne-Laser, He-Cd-Laser, hochauflösende Monochromatoren SP2357, SP2558, NIR-Detektoren Ge, InGaAs, CCD

Rasterkraftmikroskopie

- Pacific Nanotechnology Nano-R (Bj. 2005) [IZM]
Contact mode, Close Contact mode, Ortsauflösung: 2 nm
- DME Nanotechnologie DS95-50 AFM (Bj. 2013) [IZM]
Multimode-AFM (contact mode, close contact modes, phase contrast, STM-mode), Abbildung atomarer Stufen, SNOM

Elektrische Charakterisierung

[IZM]

- Spitzenmessplatz mit Mikromanipulatoren
Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur
- thermoelektrischer Messplatz
Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeckkoeffizienten im Hochvakuum, Temperaturbereich 10...300 °C

Probenpräparation

- 3 Hochvakuumanlagen 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 Focused Ion Beam-Gerät zur Nanopräparation und Inspektion, Schottky-Feld-emitter-Kathode 0,2...30 kV, bis 1 nm Auflösung, Hochstromionensäule mit Ga-Ionen-Quelle, 0,5...30 kV, 7 nm Ionenstrahlaufösung bei 30 kV
- Linearbeschichtungsanlage [IZM]
Rakelbeschichtung von dünnen Polymerfolien mit Strahlungs- und Konvektionstrockner
- Handschuhbox Sylatex [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien/AG Photovoltaik]
für Arbeiten mit Lösungsmittel, mit thermischen Bedampfungspumpstand

Forschungsschwerpunkte und -Highlights

Die folgende Zusammenstellung umfasst eine Übersicht über die Highlights der Kooperationen der letzten Jahre. Die Liste der Highlights wurde aus Sicht der Kooperationspartner zusammengestellt. Im Anschluss finden sich die Einzelberichte für das Jahr 2019. Weitere Einzelberichte mit Details sind den Jahresberichten 2016–2018 zu entnehmen.

IZM-Laborbereich Nanostrukturierung und -analytik

Projekte zur Energiespeicherung

Im Rahmen von mehreren Projekten zur Energiespeicherung werden flexible Polymer-Kompositschichten einerseits als neuartiges Dielektrikum für Superkondensatoren, andererseits als Feststoffelektrolytschicht in Akkumulatoren untersucht. Die praktische Anwendbarkeit für die Speicherung von Solarenergie in Dünnschichten von neuartigen konstruktiven Wanelementen auf der Basis von Carbonbeton wurde innerhalb des C³-Verbundvorhabens mit Partnern aus der Baubranche studiert. Die theoretische Machbarkeit konnte demonstriert werden, eine zukünftige breite praktische Verwendung in Gebäuden der Zukunft aber aus Sicherheitsgründen verworfen.

Basis für die Entwicklungen bildet eine universelle Linearbeschichtungsmaschine auf der Basis eines Rakelverfahrens, die schnell und kostengünstig in einem Ein- oder Mehrschichtverfahren die Abscheidung von spezifischen Polymerfolien aus organischen Lösungsmitteln ermöglicht. Bei den auf diese Weise hergestellten Superkondensatoren steht neben der Steigerung der Permittivität durch den Zusatz von BaTiO₃-Nanopartikeln die Senkung der elektrischen Leitfähigkeit im Mittelpunkt [1]. Hierbei sind strukturelle Veränderungen des Polymers von großer Bedeutung. Darüber hinaus ist die Perkolation der eingebrachten keramischen Füllpartikel ein sehr wichtiger Parameter.

Beim Einsatz von polymerbasierten Elektrolyten konnte gezeigt werden, dass mit dem Zusatz von Lithiumsalzen (Abb. 1) und keramischen Lithiumlanthanzirkonatpartikeln (LLZO) ein Optimum in der Ionenleitfähigkeit erreicht werden kann [2].

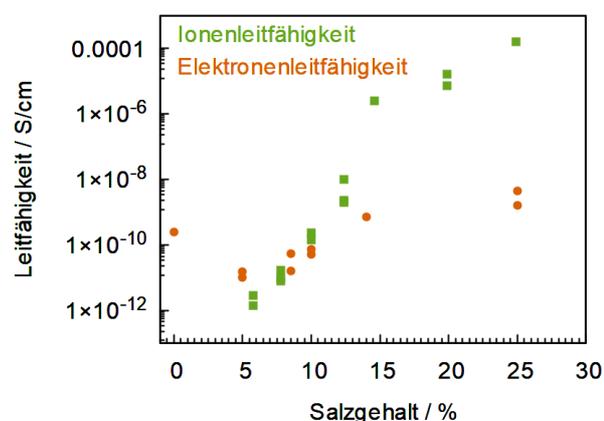


Abb. 1: Kontrolle der Leitfähigkeit von funktionalisierten Polymerschichten durch Zugabe von Li-haltigen Salzen

Siehe IZM-Jahresberichte **2016/2017**, **2018**.

Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen der Projekte **ECES**, **C³Superkon** und **INZELL**. Die gemeinsamen Arbeiten mit der Enspring GmbH Halle wurden 2019 mit dem Forschungspreis der Stadt Halle ausgezeichnet.

[1] T. Band, T. Mälzer, S. Wickert, H. S. Leipner, S. G. Ebbinghaus, K. Dörr, M. Diestelhorst: **Three different mechanisms of self-discharge behavior in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) for dielectric energy storage**. J. Phys. En. **1** (2019) 025001. DOI 10.1088/2515-7655/ab0c50jac

[2] L. Mathies, D. Diddens, D. Dong, D. Bedrov, H. Leipner: **Transport mechanism of lithium ions in non-coordinating P(VdF-HFP) copolymer matrix**. Sol. State Ionics **357** (2020) 115497. DOI 10.1016/j.ssi.2020.115497

IZM-Laborbereich Lithographie

1. Laser-Interferenzlithographie: Vergleich von Lloyds- und Fresnel-Aufbau

Die Laser-Interferenzlithographie (LIL) ist ein alternatives Lithographieverfahren zur kostengünstigen, schnellen und großflächigen Herstellung regelmäßiger Strukturen mit Perioden im nm- und μm -Bereich.

Den Kooperationspartnern des IZM stehen dafür zwei LIL-Aufbauten zur Nanostrukturierung mit wahlweise Lloyds- oder Fresnel-Interferometern zur Verfügung.

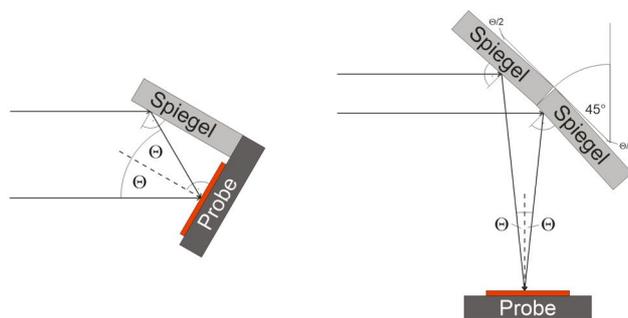


Abb.1: a) Lloyd's-Interferometer

b) Fresnel-Interferometer

Die Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau beider Interferometer für Zweistrahlinterferenz, wie er zur Erzeugung von Linienmustern oder Gitterstrukturen (durch Zweifachbelichtung mit Rotation der Probe) verwendet wird. Im Falle des Lloyds-Aufbaus (Abb. 1a) trifft die ebene Planwelle unter dem Einfallswinkel Θ einerseits direkt, andererseits nach Reflektion an einem zur Probe senkrecht stehenden Spiegel auf die Probe. Beim Fresnel-Aufbau (Abb. 1b) wird die ebene Planwelle an zwei unter 45° im Strahlengang stehende, gegeneinander um den Winkel Θ geneigte Spiegel auf die Probe reflektiert. In beiden Fällen berechnet sich die Strukturperiode p zu

$$p = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} .$$

Setup	Struktur	Periode
Lloyds 1 Spiegel, Einfachbelichtung	Linien	800 nm > p > 133 nm
Lloyds 1 Spiegel, Zweifachbelichtung	2D-Gitter	800 nm > p > 133 nm
Lloyds 2 Spiegel, fest unter 120° und 90° gegen Probe	2D-Gitter hexagonal	1000 nm > p > 175 nm
Fresnel 2 Spiegel	Linien	10 μ m > p > 800 nm
Fresnel 2 Spiegel, Doppelbelichtung	2D-Gitter	> 800 nm
Fresnel 3 Spiegel	2D-Gitter	> 800 nm

Tab. 1: Aufstellung möglicher Belichtungsregime

Für beide Varianten existieren auch Anordnungen für Dreistrahlinterferenz zur Herstellung von 2D-Strukturen mit einer Einfachbelichtung. Tabelle 1 zeigt vergleichend die möglichen Belichtungsregime auf. Mit beiden Interferometertypen wird insgesamt ein weiterer Periodenbereich von ~ 150 nm bis ~ 10 μ m abgedeckt. Beispiele für die Anwendung der LIL am IZM sind in [4] – [10] zu finden.

[1] J. L. Stay, T. K. Gaylord: *Appl. Opt.* **47** (2008) 3221.

[2] J. de Boor: ***Fabrication and thermoelectric characterization of nanostructured silicon***. Dissertation Halle 2009.

[3] Y. Fan, A. Bourov, L. Zavyalova, J. Zhou, A. Estroff, N. Lafferty: *Proc. SPIE* **5754** (2005) 1805.

[4] E. Jarzembowski, B. Fuhrmann, H. Leipner, W. Fränzel, R. Scheer: ***Ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with point-like back contact in experiment and simulation***. *Thin Sol. Films* **633** (2017) 61. DOI 10.1016/j.tsf.2016.11.003

[5] A. Facchini: ***Laser interference lithography technique for back-contact microstructuring of CuIn_(1-x)Ga_xSe₂ solar cells***. Masterarbeit Halle 2018.

[6] B. K. Ekamparam, M. S. Niepel, B. Fuhrmann, G. Schmidt, T. Groth: ***Introduction of Laser Interference Lithography to Make Nanopatterned Surfaces for Fundamental Studies on Stem Cell Response***, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **4** (2018) 1820. DOI 10.1021/acsbiomaterials.8b00060

[7] M. Chilcote, M. Harberts, B. Fuhrmann, K. Lehmann, Y. Lu, A. Franson, H. Yu, N. Zhu, H. Tang, G. Schmidt, E. Johnston-Halperin: ***Spin-wave confinement and coupling in organic-based magnetic nanostructures***. *APL Mater.* **7** (2019) 111108. DOI 10.1063/1.5119077

[8] H. Zhang, D. J. Hagen, X. Li, A. Graff, F. Heyroth, B. Fuhrmann, I. Kostanovskiy, S. L. Schweizer, F. Caddeo, A. W. Maijenburg, S. Parkin, R. B. Wehrspohn: ***Atomic Layer Deposition of Cobalt Phosphide for Efficient Water Splitting***: *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 17172. DOI 10.1002/anie.202002280

2. Lift-off jenseits der üblichen Parametergrenzen (Schichtdickenlimits)

Sogenannte Lift-off-Prozesse werden häufig zur Nanostrukturierung im Rahmen der universitären Grundlagenforschung, oft in Ermangelung geeigneter Top-down-Prozesse wie z. B. anisotropes reaktives Ionenätzen eingesetzt. Das Grundprinzip ist in Abb. 1 dargestellt [1]. Auf ein Substrat wird eine Fotolackschicht aufgebracht (Abb. 1a) und mittels Lithographie strukturiert (Abb. 1b). Anschließend erfolgt die Abscheidung der Funktionsschicht (Abb. 1c) und schließlich der eigentliche Lift-off der auf dem Fotolack abgeschiedenen, nicht benötigten Funktionsschicht durch Auflösen des Fotolackes mit Hilfe eines geeigneten Lösemittels (Abb. 1d).

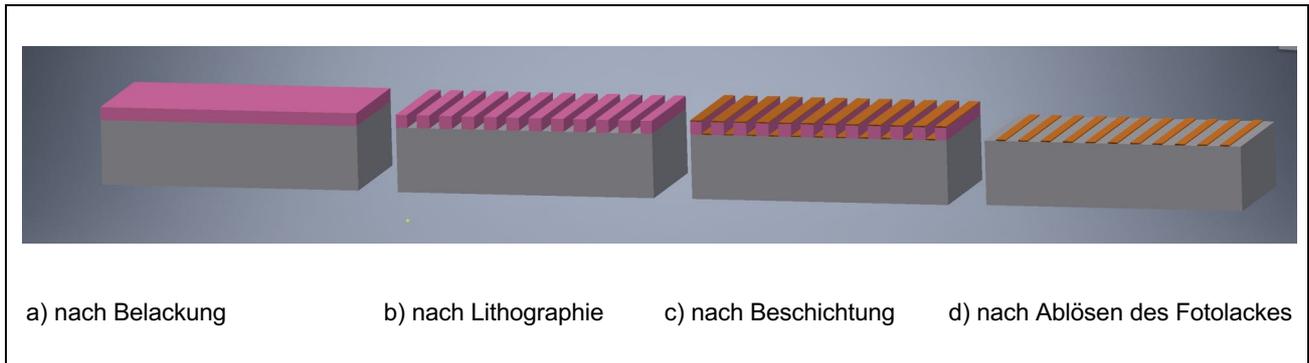


Abb. 1: Schematische Darstellung des Lift-off-Prozesses

Für das Funktionieren dieses Prozesses müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Die erzeugte Lackstruktur muss zumindest senkrechte Kanten oder besser noch unterschrittene Strukturen aufweisen, damit diese nicht mitbeschichtet wird und der Lack nach der Beschichtung abgelöst werden kann. Aus dem gleichen Grund muss die Beschichtung gerichtet, senkrecht von oben erfolgen und die Schichtdicke der Funktionsschicht sollte wesentlich kleiner als die Lackschichtdicke sein.

Unterschnittene Strukturen lassen sich mittels unterschiedlicher Lithographieverfahren sowie durch Einsatz spezieller Einlagen-Positiv-Lacke, Zweilagigen-Lack-Systemen, Negativ- oder Umkehrlacken erzielen.

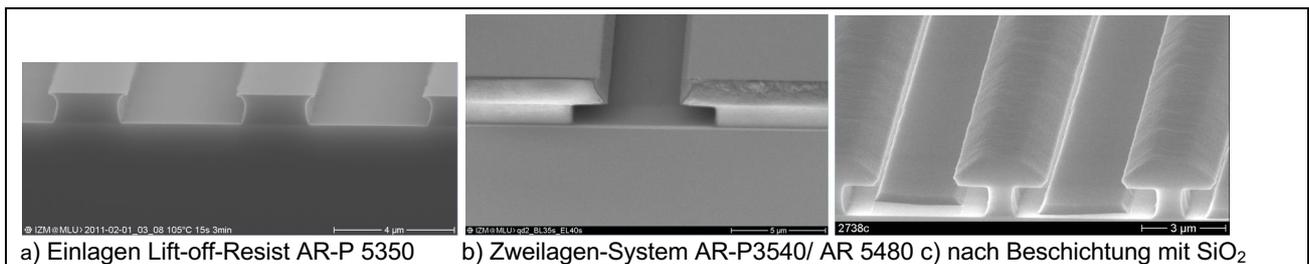
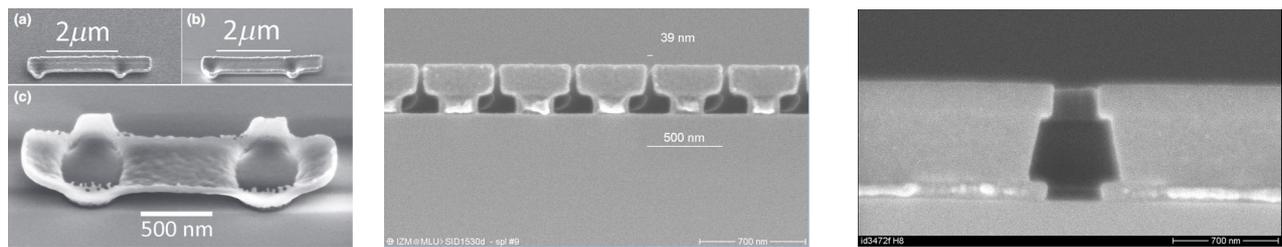


Abb. 2: Beispiele für unterschrittene Strukturen, hergestellt mittels Kontakt-Fotolithographie auf Silizium.

Abbildung 2 zeigt SEM-Aufnahmen unterschrittener Strukturen, hergestellt mittels Kontakt-Photolithographie. Zur Erzielung unterschrittener Strukturen mit positiv arbeitenden Einlagenresists muss der Prozess meist optimiert werden (Abb. 2a). Einfacher gestaltet sich die Anwendung eines Zweilagigen-System (Abb. 2b) bestehend aus einer unteren, im Entwickler isotrop löslichen, nicht lichtempfindlichen sowie der oberen lichtempfindlichen Schicht. Ist die obere, lichtempfindliche Schicht (positiv oder negativ arbeitend) durchentwickelt, wird die untere Schicht im weiteren Verlauf der Entwicklung isotrop herausgelöst, wodurch sich durch Variation der Entwicklungszeit hier der Unterschnitt gezielt einstellen läßt. Abbildung 2c zeigt die Bruchkante eines mit SiO₂ beschichteten Zweilagensystems.

Auch bei der Elektronenstrahl-Lithographie (EBL) läßt sich durch geeignete Wahl der Prozeßbedingungen bei einlagigen Lackschichten oder durch Verwendung von Mehrlagen-Lacksystemen ein Unterschnitt einstellen. Abbildung 3 zeigt einige Beispiele. Bei Einlagensystemen kann man z. B. durch geeignete Wahl der Beschleunigungsspannung die Vorwärtsstreuung der Elektronen so einstellen, dass der belichtete Bereich nach unten aufgeweitet, uns somit ein Unterschnitt erzielt wird. Abbildung 3a zeigt als Beispiel freitragende Yttrium-Eisen-Granat (YIG) Brücken [2]. Bei Mehrlagensystemen werden Lacke unterschiedlicher Empfindlichkeit bzw. Entwickelbarkeit eingesetzt [3] (Abb. 3b und 3c).



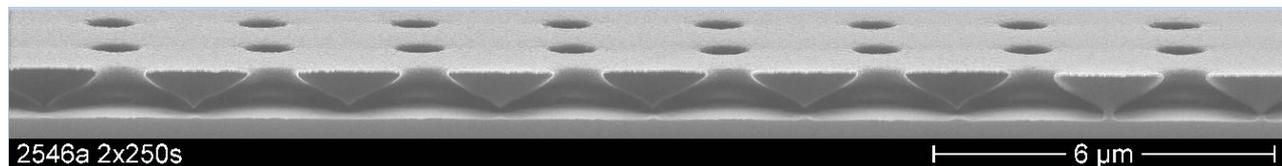
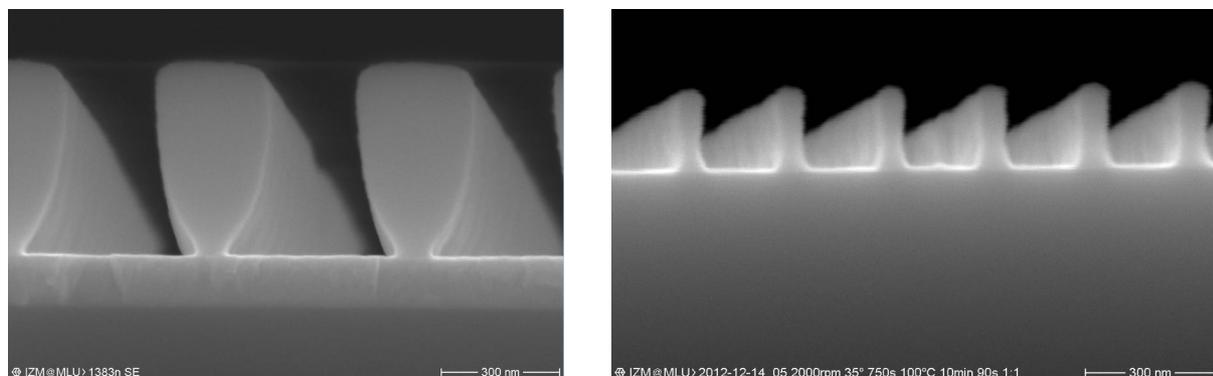
a) freitragende YIG-Brücke [2]

b) Zweilagensystem

c) Dreilagensystem

Abb. 3: Beispiele für unterschrittene Strukturen, hergestellt mittels Elektronenstrahlolithographie

Auch mit der am IZM verfügbaren Laser-Interferenzlithographie (LIL) lassen sich mit unterschiedlichen Interferometern in Kombination mit Negativlacken unterschrittener Strukturen für Lift-off-Prozesse in weiten Bereichen der Strukturperiode herstellen. Abbildung 4 und 5 zeigen Beispiele.

**Abb. 4:** Mittels Fresnel-2-Spiegel-Interferometer durch Doppelbelichtung erzeugtes, stark unterschrittenes quadratisches Lochgitter.**Abb. 5:** Mittels 1-Spiegel-Lloyds-Interferometer belichtete Linienstrukturen [2]

Lithographietechniken mit hoher Auflösung wie EBL oder LIL erfordern oft geringe Lackdicken, wodurch die maximale Dicke der Funktionsschicht begrenzt wird. Stark unterschrittene Strukturen lassen sich allerdings für Lift-off-Prozesse einsetzen, bei denen die Dicke der abgeschiedenen Funktionsschicht gleich oder größer als die Lackschichtdicke ist. Abbildung 6 zeigt als Beispiel die Herstellung von SiO_2 -Pillar-Arrays auf einem Glas/ITO Substrat durch Abscheidung von 300 nm SiO_2 auf einer mittels LIL hergestellten Fotolacklochmaske mit einer Schichtdicke von 230 nm. In Abb. 6a ist erkennbar, dass die Strukturöffnungen in der Lackschicht durch die SiO_2 -Funktionsschicht komplett überwachsen wurden und die SiO_2 -Pillars in den entstandenen Hohlräumen freistehen. Dadurch ist auch in diesem Fall ein Lift-off möglich (Abb. 6b).

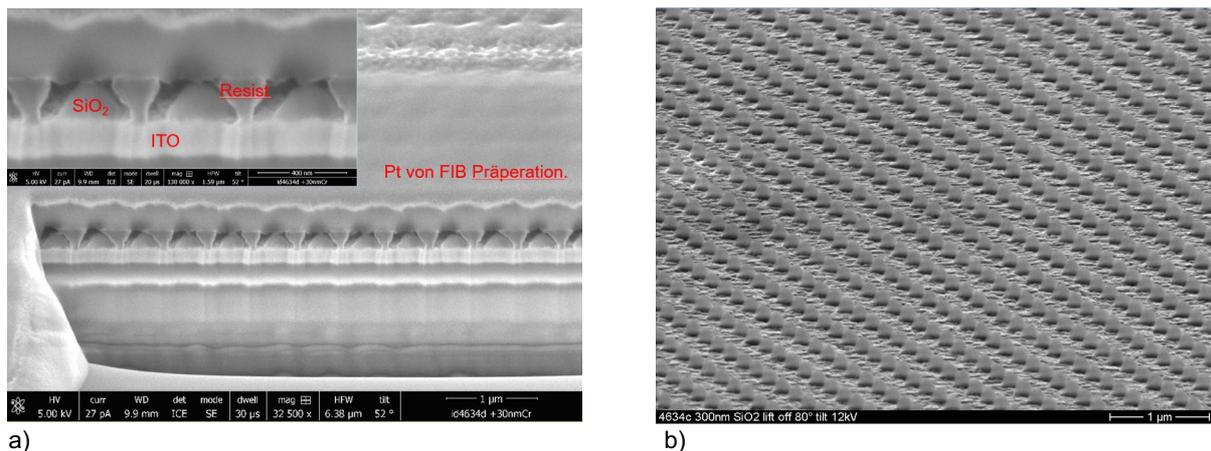


Abb. 6: Herstellung von SiO₂-Pillar-Arrays mittels LIL und nachfolgendem Lift-off von 300 nm abgeschiedenem SiO₂ bei einer Lackdicke von 230 nm. a) FIB-Schnitt durch die Probe nach SiO₂-Abscheidung, b) nach erfolgtem Lift-off.

Weitere Beispiele für Anwendungen von Lift-off-Prozessen sind in z. B. in [4]–[7] sowie in den Jahresberichten des Nanotechnikums Weinberg 2016/2017 und 2018 zu finden.

[1] M. Köhler, W. Fritsche: Nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH 2004. ISBN 3-527-30750-8

[2] F. Heyroth, C. Hauser, P. Trempler, P. Geyer, F. Syrowatka, R. Dreyer, S. G. Ebbinghaus, G. Woltersdorf, G. Schmidt: **Monocrystalline Freestanding Three-Dimensional Yttrium-Iron-Garnet Magnon Nanoresonators**. Phys. Rev. Appl. **12** (2019) 054031. DOI 10.1103/PhysRevApplied.12.054031

[3] Kooperation mit der Allresist GmbH, Strausberg.

[4] N. Sardana, V. Talalaev, F. Heyroth, G. Schmidt, C. Bohley, A. Sprafke, J. Schilling: **Localized surface plasmon resonance in the IR regime**. Opt. Expr. **24** (2016) 254. DOI 10.1364/OE.24.000254

[5] E. Jarzembowski, B. Fuhrmann, H. Leipner, W. Fränzel, R. Scheer: **Ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with point-like back contact in experiment and simulation**. Thin Sol. Films **633** (2017) 61. DOI 10.1016/j.tsf.2016.11.003

IZM-Laborbereich Elektronenmikroskopie

1. Rasterelektronenmikroskopie an elektrisch isolierenden Proben

Zur morphologischen Abbildung von Nanostrukturen wird am IZM die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Häufig befinden sich die hier hergestellten Strukturen auf elektrisch isolierenden Substraten. Da die Proben später weiter prozessiert werden sollen, dürfen sie für die Abbildung nicht verändert, nicht leitfähig beschichtet werden. Um dennoch eine Aufladung der Proben im Mikroskop zu verhindern, wird hier zum einen die Niederspannungsrasterelektronenmikroskopie (Zeiss Gemini SEM 500 & Raith Pioneer) verwendet, bei der die Zahl der einfallenden Primärelektronen und die Zahl der emittierten Elektronen im Gleichgewicht sind. Je nach verwendetem Detektor wird der Bildkontrast von der Topographie oder/und Materialzusammensetzung der Probe bestimmt.

Zum anderen kommt, insbesondere bei stark gekippten Proben, die Rasterelektronenmikroskopie im Niedervakuumbereich mit einer Gasatmosphäre in der Probenkammer zum Einsatz (Phillips XL30 ESEM FEG). Die Probenentladung erfolgt hier über ionisierte Moleküle des Gases in der Kammer. Hierzu werden i.a. Anregungsspannungen im Primärstrahl größer 10kV eingesetzt.

Abbildung 1 zeigt jeweils ein Beispiel für die Aufnahmen.

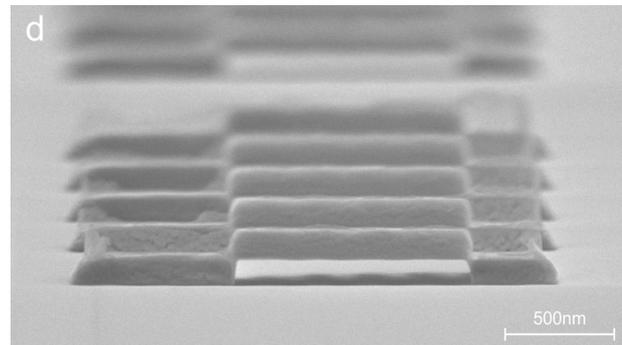
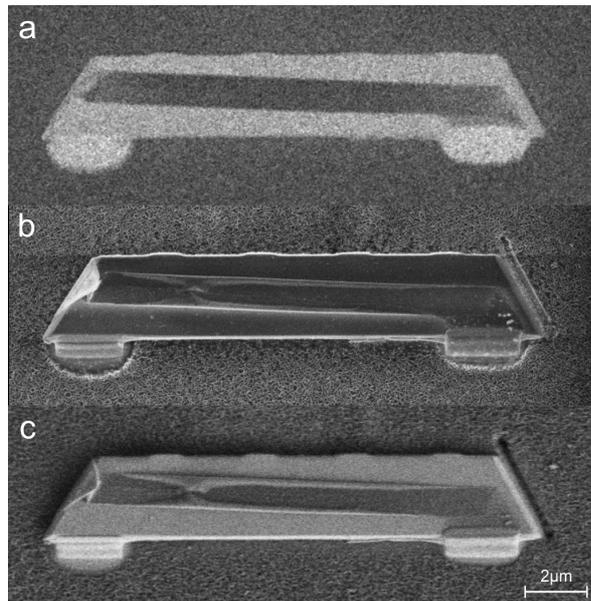


Abb. 1 (a-c): Elektronenmikroskopisches Bild eines YIG Kristalls nach Transfer auf ein MgO Substrat aufgenommen im Gemini SEM mit verschiedenen Detektoren bei 900 eV Primärelektronenenergie.

(a) Inlens-Rückstreuelektronendetektor (ESB) – Materialkontrast (Ordnungszahl), (b) Inlens-Sekundärelektronendetektor – Bildkontrast von Topographie und Kanten; (c) Everhart-Thornley-Detektor – Bildkontrast von Topographie, Material und Aufladung.

Abb. 1 d: Bild von lithographisch hergestellten YIG-Brücken auf Gadolinium-Gallium-Garnet-Substraten [1, 2]. Die Aufnahme erfolgte bei einer Substratkipfung von 87° im XL30 ESEM unter einer Wasserdampf-atmosphäre von 1 Torr mittels Gasdetektor (Large field) bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV.

Diese Methoden wurden bzw. werden in den meisten hier im Bericht vorgestellten Projekten routinemäßig zur Abbildung der hergestellten Nanostrukturen bei der Prozessoptimierung und -kontrolle verwendet.

[1] P. Trempler, R. Dreyer, P. Geyer, C. Hauser, G. Woltersdorf, G. Schmidt: **Integration and characterization of micron-sized YIG structures with very low Gilbert damping on arbitrary substrates**. Appl. Phys. Lett. **117** (2020) accepted.

[2] F. Heyroth, C. Hauser, P. Trempler, P. Geyer, F. Syrowatka, R. Dreyer, S. G. Ebbinghaus, G. Woltersdorf, G. Schmidt: **Monocrystalline Freestanding Three-Dimensional Yttrium-Iron-Garnet Magnon Nanoresonators**, Phys. Rev. Appl. **12** (2019) 054031.

2. Probenmanipulation mittels fokussierenden Ionenstrahls jenseits der Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie

Mit der FEI VERSA 3D steht am Nanotechnikum eine moderne Zwei-Strahl-Ionenfeinstrahlanlage für die Materialforschung zur Verfügung. In diesem Gerät sind ein Rasterelektronenmikroskop (REM) und eine fokussierende Gallium-Ionensäule (FIB) miteinander kombiniert. Dadurch kann eine Probe mit dem Ionenstrahl bearbeitet und das Ergebnis sofort über die REM-Säule abgebildet, kontrolliert und korrigiert werden. Das Gerät ist in-situ mit einem Mikromanipulator ausgestattet, der einen Probentransfer ermöglicht. Über Gasinjektionssysteme (GIS) kann zusätzlich in Zusammenspiel mit dem Ionen- als auch dem Elektronenstrahl eine lokale Materialabscheidung erfolgen siehe z. B. [1]. Mit dieser Ausstattung ist dieses Dual-Beam Gerät eines der vielseitigsten Werkzeuge für die Materialpräparation und -untersuchung von Nanostrukturen.

Weithin bekannt ist der Einsatz dieser Geräte zur Präparation von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie („Lamellen“). Dabei kann der Ort für die Probenentnahme gezielt ausgewählt werden, die Lamelle mittels Mikromanipulator in-situ entnommen und anschließend mit dem Ionenstrahl kontrolliert auf die gewünschte Dicke von unter 100 nm reduziert werden [2].

Für das Studium einer Schichtstruktur auf einem Substrat reicht es aber oft aus, mit dem Ionenstrahl einen Graben in der Probe zu erzeugen und dann mit der Elektronensäule den Querschnitt abzubilden. Der sequentielle Abtrag des Querschnitts parallel zur Oberfläche bei gleichzeitiger Bilderfassung (slice-and-view) eröffnet den mikroskopischen Zugang zu dreidimensionaler Gefügeinformation über eine Bildrekonstruktion (vgl. Abb. 1b).

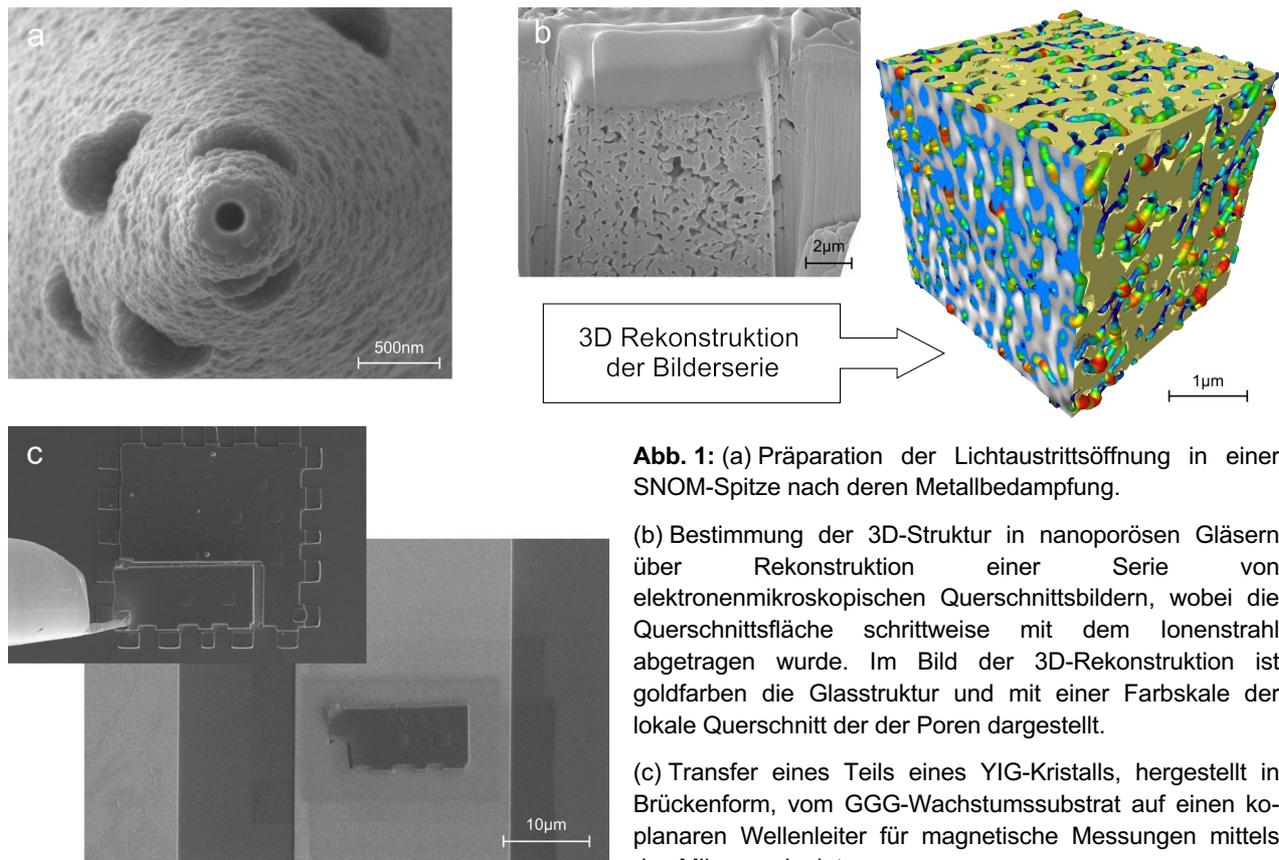


Abb. 1: (a) Präparation der Lichtaustrittsöffnung in einer SNOM-Spitze nach deren Metallbedampfung.

(b) Bestimmung der 3D-Struktur in nanoporösen Gläsern über Rekonstruktion einer Serie von elektronenmikroskopischen Querschnittsbildern, wobei die Querschnittsfläche schrittweise mit dem Ionenstrahl abgetragen wurde. Im Bild der 3D-Rekonstruktion ist goldfarben die Glasstruktur und mit einer Farbskala der lokale Querschnitt der Poren dargestellt.

(c) Transfer eines Teils eines YIG-Kristalls, hergestellt in Brückenform, vom GGG-Wachstumssubstrat auf einen koplanaren Wellenleiter für magnetische Messungen mittels des Mikromanipulators.

Durch die Möglichkeit zur genauen Positionierung des Ionenstrahles relativ zur Probe lassen sich auch dreidimensionale Objekte zielgerichtet strukturieren, was mit konventioneller Lithographie so nicht möglich ist (vgl. z. B. Abb. 1a). Der Einsatz des Manipulators in Kombination mit der Materialabscheidung über GIS-systeme macht es möglich, Nanostrukturen zielgenau auf verschiedene Probenstrukturen und Substrate zu transferieren (vgl. z. B. Abb. 1c).

Bei Einsatz des Ionenstrahls ist allerdings zu beachten, dass durch die Gallium-Implantation die oberste Materialschicht im Bereich von wenigen 10 nm amorphisiert und in seiner Leitfähigkeit verändert wird. Gegebenenfalls müssen deshalb zusätzliche Schutzschichten verwendet werden, die später wieder zu entfernen sind.

Die beschriebenen Techniken wurden u. a. in den Projekten **Struktursolar**, sowie den **SFB** genutzt.

[1] J. Bauch, R. Rosenkranz: FIB – Ionenfeinstrahltechnik. In: Physikalische Werkstoffdiagnostik. Berlin: Springer-Vieweg 2017.

[2] Introduction to Focused Ion Beams. Hrg. L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie. Boston: Springer 2005.

IZM-Laborbereich Positronenannihilation/Kristalldefektphysik

Die Drittmittelaktivitäten von R. Krause-Rehberg (apl. Prof. und Praktikumsleiter am Institut für Physik) laufen direkt am IZM im Laborbereich Positronenannihilation/Kristalldefektphysik.

1. Digitale Optimierung der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS)

Die Untersuchung von Materialien mit Hilfe der quellenbasierten PALS ist seit den 1960er Jahren möglich. Hierfür wurden jedoch in der Regel immer zwei Photomultiplier-Röhren (PMT) für die Aufnahme der charakteristischen Zeitsignale verwendet. Seit 2016 ist es dank der Zusammenarbeit von IZM der Universität Halle–Wittenberg und dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf möglich, mit vier PMT gleichzeitig zu messen. Als Resultat konnte die Messzeit drastisch reduziert werden, ohne die Zeitauflösung signifikant zu beeinflussen. Darüber hinaus konnten durch die digitale Datenerhebung, Filter eingesetzt werden, die die Qualität des Zeitspektrums zusätzlich verbesserte.

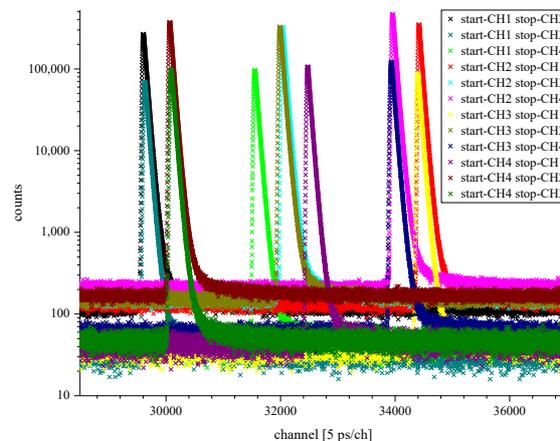


Abb. 1: weltweit erster quellenbasierter Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Messplatz mit 4 Detektoren für die Aufnahme von 12 Lebensdauerspektren zeitgleich

Marco John: *Untersuchung tiefenabhängiger Defektprofile mittels eines monoenergetischen Positronenstrahlsystems bei simultanem Ionenbeschuss*. Dissertation (2017).

Eric Hirschmann: *Optimierung der Positronen-Annihilation-Lebensdauer-Spektroskopie durch die Einführung eines digitalen Messsystems und dessen Anwendung zur Untersuchung der Frühstadien in Aluminiumlegierungen*. Masterarbeit (2016).

2. Untersuchung von porösen Schichten auf Glasplatten mit Hilfe der Positronen-Annihilation-Spektroskopie

Dünne poröse Schichten spielen eine immer wichtigere Rolle bei der Optimierung von Sensoren oder Katalysatoren, jedoch können die zum Teil nur wenige hundert Nanometer dicken porösen Schichten nicht mit herkömmlichen Methoden, wie der Stickstofftieftemperatur-Adsorption untersucht werden. In einer Kooperation der Universität Leipzig, dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf und dem IZM der Universität Halle–Wittenberg konnten die präparierten Schichten auf Schichtdicke und Porenstruktur charakterisiert werden, um folgend diese Problematik zu lösen.

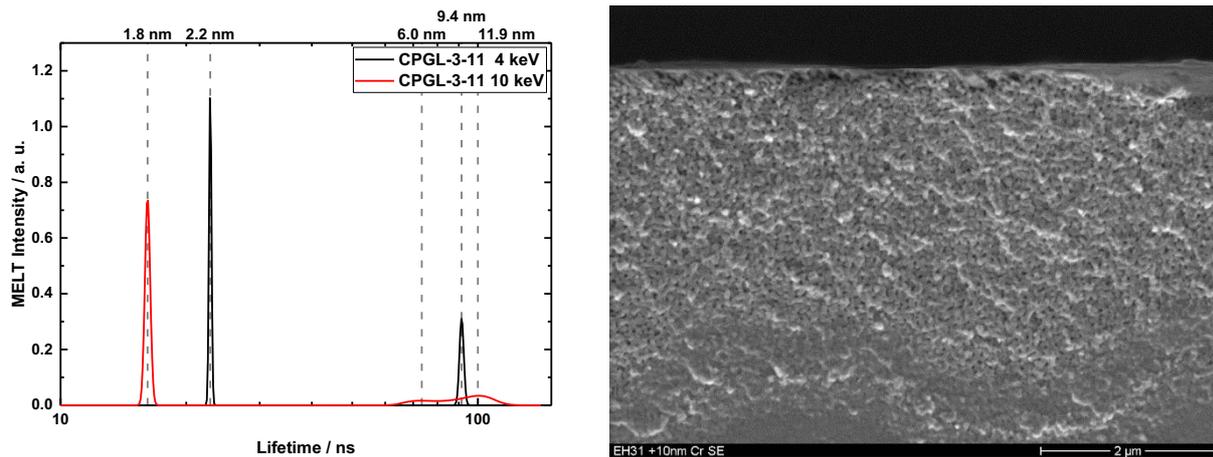


Abb. 6: Untersuchung der Porengrößen-Verteilung einer dünnen porösen Glasschicht am Monoenergetischen-Positronen-Strahl (MePS) für zwei verschiedenen Implantationsenergien.

Ivan Smirnov: *Positronen Untersuchungen an porösen Systemen*. Bachelorarbeit (2016)

AG Nanostrukturierte Materialien

1. Quantifizierung des inversen Spin-Hall Effektes in dem Polymer PEDOT:PSS

Die Messung des inversen Spin-Hall-Effektes (ISHE) in organischen Materialien ist kompliziert, da der Effekt selber sehr klein ist, aber verschiedene Artefakte wie Thermospannungen zu falschen Ergebnissen führen können. Ebenso schwierig ist es, aus der in der ferromagnetischen Resonanz gemessenen Gilbert-Dämpfung das Spinpumpen zu quantifizieren, da die Strahlungsdämpfung hier meist größer ist als die Dämpfung durch das Spinpumpen selber.

M. M. Qaid, T. Richter, A. Müller, C. Hauser, C. Ballani, G. Schmidt: *Radiation damping in ferromagnetic resonance induced by a conducting spin sink*. Phys. Rev. B **96** (2017) 184405. DOI 10.1103/PhysRevB.96.184405

M. M. Qaid, M. R. Mahani, J. Sinova, G. Schmidt: *Quantifying the inverse spin-Hall effect in highly doped PEDOT:PSS*. Phys. Rev. Res. **2** (2020) 013207. DOI 10.1103/PhysRevResearch.2.013207

Siehe **Jahresberichte Nanotechnikum Weinberg 2016/2017, 2018**

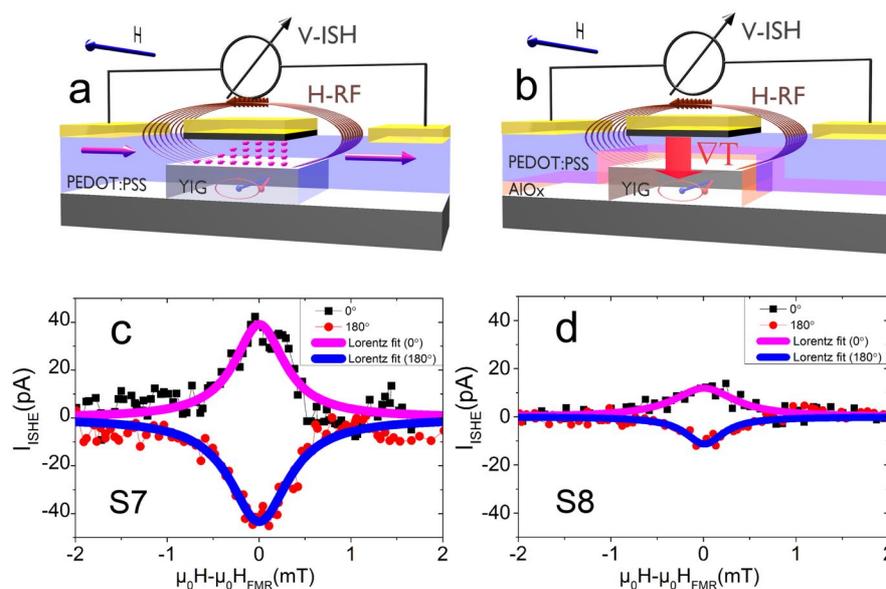


Abb. 1: Optimierte Probengeometrie für die Messung des inversen ISHE im System YIG/PEDOT:PSS (a) und Kontrollprobe zur Quantifizierung des Nernst-Effektes (b). Die untere Spalte zeigt die zugehörigen Messungen. Die Differenz stellt den ISHE dar.

2. Transport in Domänenwänden und Widerstandsanomalie in LAO/STO-Heterostrukturen

Seit 2013 ist bekannt, dass der Transport an der Grenzfläche von LaAlO_3 (LAO) und SrTiO_3 (STO) bei tiefen Temperaturen durch Domänenwände im STO beeinflusst wird. Diese Domänenwände sind struktureller Natur und werden während den verschiedenen Strukturellen Phasenübergängen im STO beim Abkühlen gebildet. Bisher konnte nur gezeigt werden, dass die Domänenwände im Vergleich zur Umgebung eine höhere Leitfähigkeit aufweisen. Durch Transportexperimente in Nanostrukturen konnten wir zeigen, dass der Stromfluss bei tiefen Temperaturen vollständig auf die Domänenwände beschränkt ist und deren Umgebung scheinbar isolierend wird. Dies führt zu einer interessanten Anomalie, da beim Aufwärmen die Domänenwände unterbrochen werden können. In einer großflächigen Probe ist das Verschwinden einzelner Domänenwände kaum zu beobachten. Ist die Zahl der Domänenwände hingegen klein, so wird der Effekt messbar. In einer Struktur mit nur 100 nm Breite kann es sein, dass nur eine einzige Domänenwand den Strom trägt. Bei deren Verschwinden während des Aufwärmens steigt der Widerstand bis jenseits der Messgenauigkeit. Erst weiteres Aufwärmen führt dazu, dass die Probe wieder leitend wird. Diese Beobachtungen sind mit allen veröffentlichten Experimenten kompatibel, erfordern jedoch ein Überdenken der Modelle, die bisher zur Erklärung von Transportphänomenen in dem Materialsystem herangezogen wurden.

Siehe **Jahresbericht Nanotechnikum Weinberg 2016/2017**

M. Z. Minhas, H. H. Blaschek, F. Heyroth, G. Schmidt: ***Sidewall depletion in nano-patterned LAO/STO heterostructures***. AIP Adv. **6** (2016) 35002. DOI 10.1063/1.4943401

M. Z. Minhas, A. Müller, F. Heyroth, H. H. Blaschek, G. Schmidt: ***Temperature dependent giant resistance anomaly in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ nanostructures***. Sci. Rep. **7** (2017) 5215. DOI 10.1038/s41598-017-05331-y

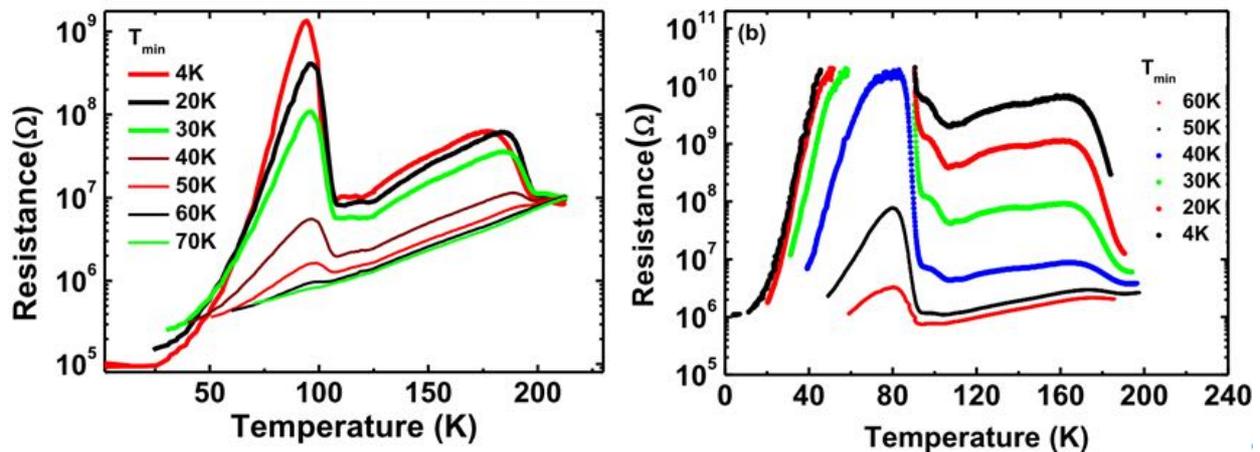


Abb. 1: Widerstand von zwei verschiedenen 100 nm breiten LAO/STO-Streifen beim Aufwärmen. Für die verschiedenen Kurven wurde vor dem Aufwärmen jeweils zu unterschiedlichen Basistemperaturen abgekühlt.

3. Herstellung freitragender Yttriemeisengranat-3D-Nanoresonatoren zur Kopplung von Magnonen und mechanischen Oszillationen

Mit einem neuen Prozess wurde es erstmal möglich, freitragende YIG-Nanoresonatoren wie Brücken oder Cantilever herzustellen. Die Strukturen werden mittels gepulster Laserdeposition bei Raumtemperatur abgeschieden mittels Lift-Off strukturiert und anschließend durch Temperung in Sauerstoff rekristallisiert. Die Strukturen zeigen eine Dämpfung von $\alpha \approx 2 \times 10^{-4}$, was normalerweise nur für großflächige Schichten hoher Qualität erreicht wird. Neben der möglichen Kopplung von Magnonen und mechanischen Schwingungen versprechen die Strukturen auch verbesserte Eigenschaften bei tiefen Temperaturen, was sie für die hybride Quantenmagnonik zum Beispiel für das Auslesen supraleitender QBits geeignet machen könnte. Zusätzlich ist es mittlerweile gelungen, die Strukturen vom Substrat abzulösen und auf andere Substrate zu übertragen, wo sie in komplexere Devices integriert werden können.

AG Silicon-to-Light am ZIK Sili-nano

1. Nanostrukturierte Substrate für oberflächenverstärkten Raman-Effekt (SERS)

Um Nanostrukturen mit reproduzierbar angeordneten „Hot spots“ für SERS zu schaffen, wurden Goldscheibchen mit einem Durchmesser von 65 nm in Ketten angeordnet, wobei der Abstand zwischen den benachbarten Goldscheibchen innerhalb der Kette nur 60 nm betrug. Zusätzlich wurden die Ketten noch periodisch wiederholt, wobei die Periode variiert wurde. Wird Licht mit einer Polarisation parallel zu den Ketten eingestrahlt, entstehen starke Feldüberhöhungen in den schmalen Lücken zwischen den benachbarten Goldpartikeln derselben Kette. Eine zusätzliche Verstärkung der plasmonischen Resonanz tritt auf, wenn die Periode der Ketten gleich der Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes ist, da es dann zur konstruktiven Interferenz der Streufelder benachbarter Ketten und des anregenden Lichtes kommt. Nach Funktionalisierung der Goldpartikelketten mit 4-MBT-Molekülen konnte nachgewiesen werden, dass die von den Molekülen ausgesandten SERS-Intensitäten im Falle der plasmonischen Gitterresonanz besonders verstärkt wurden. Diese Ergebnisse zeigen, wie in speziell entwickelten Nanostrukturen Nahfeldüberhöhung und Fernfeldresonanz zusammenwirken können, um starke lokale Feldkonzentrationen zu erzeugen. Dies kann zur Verringerung der Detektionsschwelle von Molekülen genutzt werden.

Fördermittelgeber: **Land Sachsen-Anhalt, Programm „Schwerpunkt Wissenschaft“**

J. Sievers, F. Heyroth, S. Schlenker, G. Schmidt, A. Sprafke, M. Below, C. Reinhardt, J. Schilling: **Periodic metal resonator chains for Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)**. arXiv:2007.10709

Siehe **IZM-Jahresbericht 2018**

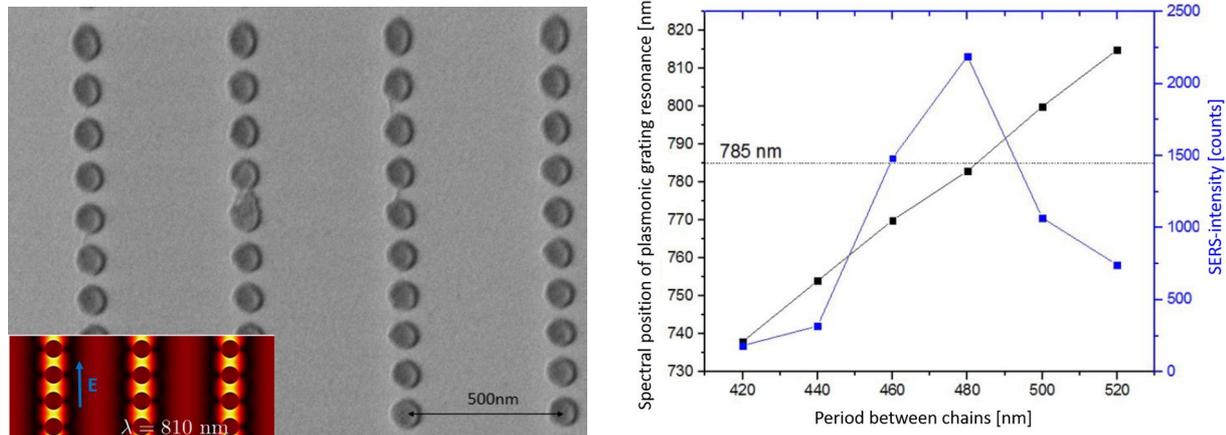


Abb. 1: Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Goldscheibchen in periodisch angeordneten Ketten. Detail: Simulierte Feldverteilung bei senkrechter Polarisation im Falle der Gitterresonanz. Rechts: Spektrale Position der plasmonischen Gitterresonanz (schwarz) und beobachtete SERS-Intensität (blau) für verschiedene Perioden (Abstände) zwischen den Ketten. Wenn der Kettenabstand so gewählt ist, dass die Resonanz gerade auf die Anregungswellenlänge des Lasers fällt, werden die höchsten Ramanintensitäten beobachtet.

2. Lumineszenzerhöhung durch einzelne und gekoppelte Mie-Resonatoren

Germanium-Quantenpunkte emittieren Licht im nahen bis mittleren IR. Allerdings ist die strahlende Rekombination im Vergleich zur nichtstrahlenden immer noch recht ineffizient ($< 1\%$), so dass Strategien nötig sind, die strahlenden Übergänge zu beschleunigen, so dass insgesamt eine höhere Lumineszenz erreicht wird. Dazu wurden zylindrische Si-Mie-Resonatoren mit eingebetteten Ge-Quantenpunkten untersucht. Im Bereich der Mie-Resonanzen zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Lumineszenz, die zum einen auf eine verbesserte, gerichtete Auskopplung des Lichtes wie auch auf den Purcell-Effekt zurückzuführen ist (Abb. 2 links). Um den Purcell-Faktor weiter zu erhöhen, wurden unterschiedlich lange Ketten von eng benachbarten zylindrischen Mie-Resonatoren untersucht. In diesem Fall koppeln die Einzelresonatoren und kollektive Mie-Resonanzen bilden sich aus. Wenn das elektrische Feld in den Einzelresonatoren gegenphasig oszilliert, werden die gesamten Abstrahlungsverluste stark reduziert, was zu scharfen Resonanzen mit hohem Q-Faktor führt (Abb. 2 rechts).

Fördermittelgeber: **BMBF (03Z2HN12), DFG-RFBR**

Siehe **IZM-Jahresbericht 2018**

V. Rutckaia, F. Heyroth, A. Novikov, M. Shaleev, M. Petrov, J. Schilling: **Quantum Dot Emission Driven by Mie Resonances in Silicon Nanostructures**. *Nano Lett.* **17** (2017) 6886.

V. Rutckaia, F. Heyroth, G. Schmidt, A. Novikov, M. Shaleev, R. Savelev, J. Schilling, M. Petrov: **Luminescence Enhancement in One-Dimensional Mie-Resonant Arrays**. arXiv:2006.13185

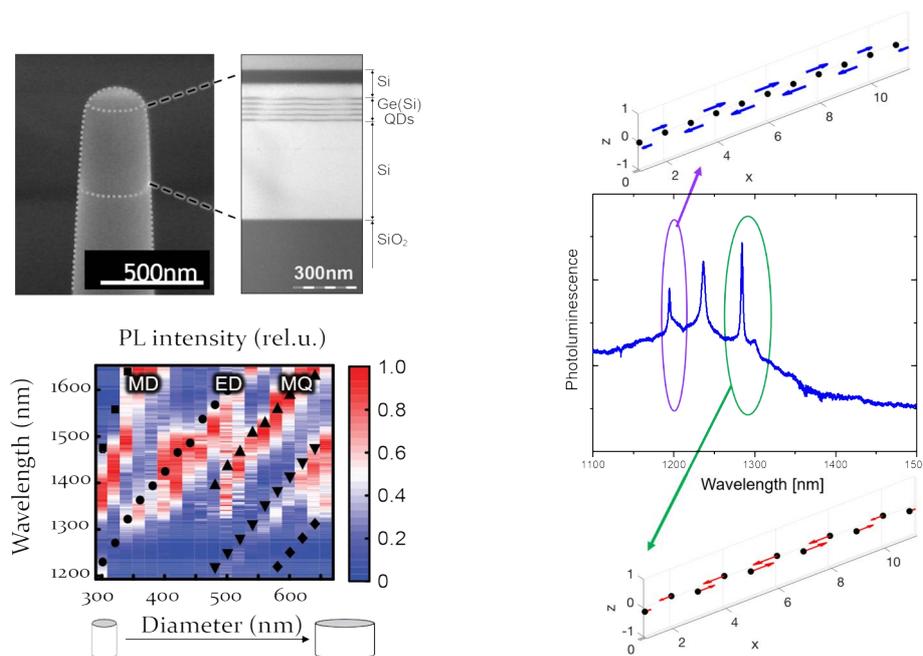


Abb. 2: Links oben: REM-Abbildung eines zylindrischen Si-Mie-Resonators mit 5 Schichten eingebetteter Ge-Quantenpunkte, links unten: Photolumineszenz-Spektren von Mie-Resonatoren zeigen Lumineszenzerhöhung im Bereich der Mie-Resonanzen. Mit steigendem Durchmesser der Resonatoren verschieben sich Lumineszenzpeaks und Resonanzen zu größeren Wellenlängen; Rechts: Besonders hohe Q-Faktoren entstehen bei kollektiven Mie-Resonanzen in Zylinderketten, wenn die Lichtfelder benachbarter Resonatoren gegenphasig oszillieren (Auslöschung der Fernfeldabstrahlung).

AG Light for high-voltage photovoltaics, Zentrum für Innovationskompetenz SiLi-nano

1. Ferroelectric domain and polarization control of photo-voltaic effect in BiFeO₃ thin films

Absence of inversion symmetry is the underlying origin of ferroelectricity, piezoelectricity, and the bulk photovoltaic (BPV) effect, as a result of which they are inextricably linked. However, till now, only the piezoelectric effects (inverse) have been commonly utilized for probing ferroelectric characteristics such as domain arrangements and resultant polarization orientation. The bulk photovoltaic effect, despite sharing same relation with the symmetry as piezoelectricity, has been mostly perceived as an outcome of ferroelectricity and not as a possible analytical method. In this work, we investigate the development of BPV characteristics, i. e. amplitude and angular dependency of short-circuit current (I_{sc}), as the ferroelastic domain arrangement is varied by applying electric fields in planar devices of BiFeO₃ (BFO) films. Our analysis of I_{sc} , in conjunction with the domain arrangement, provides an insight into the evolution of the BPV effect. A model is proposed which can be utilized for estimating not only the orientation and magnitude of in plane *ferroelectric polarization*, but also the proportion of switched regions.

The studies were conducted within the framework of **BMBF project No. 03Z22HN12** and **DFG funded SFB 762 project A12**.

D. S. Knoche, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, L. Mühlenbein, X. Li, A. Bhatnagar: **Domain and Switching Control of the Bulk Photovoltaic Effect in Epitaxial BiFeO₃ Thin Films**. *Sci. Rep.* **9** (2019) 13979. DOI 10.1038/s41598-019-50185-1

Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, D. Park, A. Bhatnagar: **Long range ordering of 71° domain walls in epitaxial BiFeO₃ thin films**. *Appl. Phys. Lett.* **113** (2018) 042901.

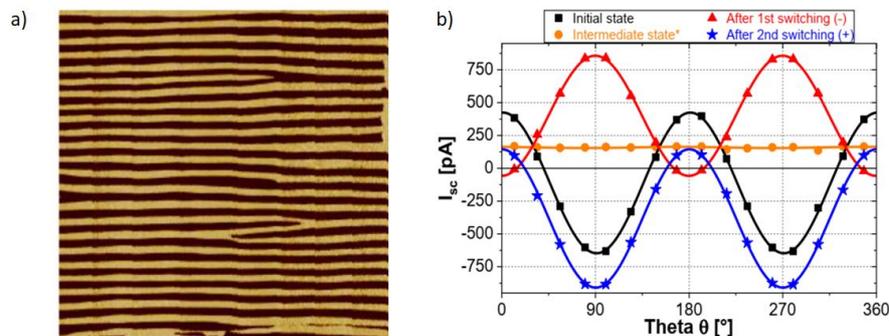


Fig. 1: a) Domain pattern in epitaxially grown BFO films. The stripe pattern is due to the presence of intricately arranged domain variants (brown and yellow). Image acquired with piezo force microscopy. b) BPV effect measured from similar samples. The I_{sc} is dependent on the orientation of linearly polarized light (θ) and undergoes a change from initial (black) to intermediate (orange) and eventual switched states (red and blue) of domains.

2. Photoelectrical properties of ferroelectric Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films and impact of sub-band gap states

Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ is the most widely used piezoelectric and ferroelectric material with utility in a variety of applications such as sensors, ferroelectric memories, and piezoelectric actuators. Defect or intermediate states within the band gap are known to impact functional characteristics such as saturated polarization. However, depending upon their respective position, such levels can also induce a substantial photoelectrical response under appropriate illumination and severely impact the conduction mechanism of an otherwise highly insulating material system. In this study, sub-band-gap illumination is used to highlight the activity of these levels in epitaxially grown and ferroelectric Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films. All together, the investigated levels can be expected to be active across a wide range of temperature from nearly 120 to 400 K, which can also be the operation temperature of many PZT-based devices. Therefore, the contribution of these levels to the room temperature transient effects cannot be neglected.

The studies were conducted within the framework of **BMBF project No. 03Z22HN12** and **DFG funded SFB 762 project A12**.

N. Ramakrishnegowda, Y. Yun, D. S. Knoche, L. Mühlenbein, X. Li, A. Bhatnagar: **Activity of Sub-Band Gap States in Ferroelectric Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ Thin Films**. *Adv. Electron. Mater.* **6** (2020) 1900966. DOI 10.1002/aelm.201900966

AG Light for Hydrogen, Zentrum für Innovationskompetenz SiLi-nano

The Light for Hydrogen group is specialized in the preparation of different kinds of nanostructures like nanowires or nanofibers, and in the investigation of their efficiency for the formation of hydrogen as a renewable and clean energy source via photo(electro)chemical (PEC) water splitting. Our group is currently investigating several different synthesis procedures (e. g. templated electrodeposition, anodization, electro-

spinning, co-evaporation and atomic layer deposition) in order to obtain optimized nanostructures of several different materials (e. g. Metal-Organic Frameworks (MOFs), Cu_2O , CuBi_2O_4 , BiVO_4 , Si, $\text{CuGaSe}_2/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ and CoP). In addition to the standard characterization methods, our group is also using techniques like femtosecond transient absorption spectroscopy (fs-TAS) in order to understand the physical phenomena that take place in our semiconductor materials and nanostructures.

Here, the results from some of these projects are highlighted, whereas longer reports from our projects concerning the investigation of $\text{CuGaSe}_2/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ films for PEC water splitting and our fs-TAS investigations can be found elsewhere in this report.

1. Free-standing core-shell $\text{Cu}_2\text{O}@$ MOF nanowires

The control over the crystallization of Metal-Organic Frameworks (MOFs) at the nanoscale is currently challenging, and this hinders their utilization for multiple applications including photo(electro)chemistry and sensors. In this project, we have developed a synthetic protocol that enables the preparation of highly homogeneous $\text{Cu}_2\text{O}@$ MOF nanowires standing on a conductive support with extensive control over the crystallization of MOF nanoparticles at the surface of the Cu_2O nanowires (Figure 1a, b). These Cu_2O nanowires were first prepared via templated electrodeposition, and then partially converted into the well-known Cu-MOF HKUST-1 by pulsed electrochemical oxidation. Additionally, the photoelectrochemical properties of the prepared $\text{Cu}_2\text{O}@$ HKUST-1 nanowires were tested by means of chopped-light linear-sweep voltammetry (LSV), and we found that at 0.3 V vs. RHE, the nanowires decorated with the MOF nanocrystals generate a photocurrent that is 69% higher than that of the bare Cu_2O nanowires (Figure 1c).

This project was funded by the **BMBF-project 03Z22HN11**.

F. Caddeo, R. Vogt, D. Weil, W. Sigle, M. E. Toimil-Molares, A. W. Maijenburg: **Tuning the size and shape of nanoMOFs via templated electrodeposition and subsequent electrochemical oxidation**. ACS Appl. Mater. Interfaces **11** (2019) 25378. DOI 10.1021/acsami.9b04449

F. Caddeo et al.: **Integration of NanoMOFs in a photo(electro)chemical device: $p\text{-Cu}_2\text{O}@$ HKUST-1 nanowires**. In preparation.

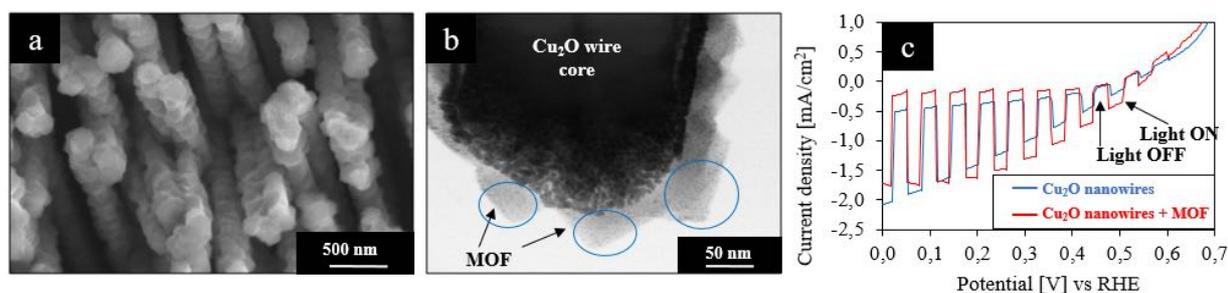


Fig. 1: (a) SEM image and (b) TEM image of core-shell $\text{Cu}_2\text{O}@$ HKUST-1 nanowires. (c) PEC-LSV measurement of Cu_2O nanowires with and without HKUST-1 shell.

2. Atomic layer deposition of cobalt phosphide for efficient water splitting

Among the different non-noble metal electrocatalysts, TMP-based electrocatalysts stand out from the crowd and show higher catalytic activities than other types of catalysts due to their higher electrical conductivity, faster charge transfer and improved reaction kinetics. In close collaboration with Prof. Dr. Ralf Wehrspohn (MLU) and the Max-Planck institute for microstructure physics Halle (Saale), we upgraded our Oxford ALD system to meet the requirements for the deposition of TMPs and developed a new ALD recipe

for the deposition of ultrathin Co-P films. Additionally, we prepared (photo)electrodes by depositing Co-P films on fluorine-doped tin oxide (FTO)-coated glass and p-type Si wafers, which exhibited improved electrochemical and photoelectrochemical HER activities in an alkaline electrolyte (Figure 1a, b) when compared with Co-P films that were prepared by post-phosphorization of ALD-deposited CoO_x films (with a similar thickness). Moreover, the optimized recipe also shows the ability to perfectly coat periodic 3D Si trenches (Figure 1c, d), which highlights the promising potential application of this ALD process for the conformal coating of TMP films on complex 3D architectures.

This project was funded by the **BMBF Struktursolar project**.

H. Zhang, A. W. Maijenburg, X. Li, S. L. Schweizer, R. B. Wehrspohn: **Bifunctional heterostructured transition metal phosphides for efficient electrochemical water splitting**. *Adv. Funct. Mater.* **34** (2020) 2003261. DOI 10.1002/adfm.202003261

H. Zhang, D. J. Hagen, X. Li, A. Graff, F. Heyroth, B. Fuhrmann, I. Kostanovskiy, S. L. Schweizer, F. Caddeo, A. W. Maijenburg, S. Parkin, R. B. Wehrspohn: **Atomic layer deposition of cobalt phosphide for efficient water splitting**. *Angew. Chem.* **59** (2020) 17172. DOI 10.1002/anie.202002280

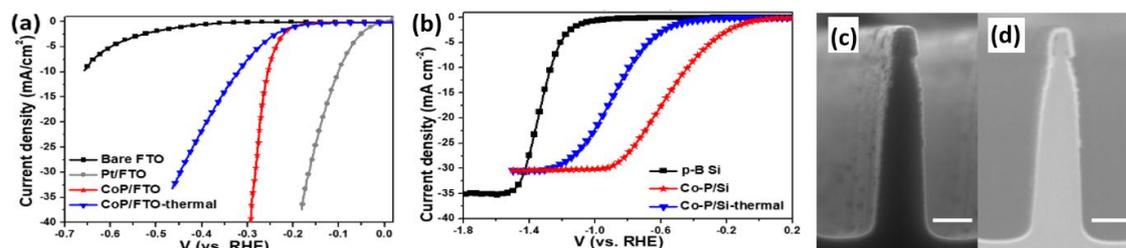


Fig. 1: (a) LSV curves of the prepared electrodes for the HER in 1 M KOH. (b) PEC-LSV curves of the prepared photoelectrodes in 1 M KOH. (c,d) SEM images of conformally coated Si trenches with Co-P films (scale bars: 200 nm).

3. CuBi_2O_4 nanowires and nanofibers prepared via templated electrodeposition and electrospinning

Templated electrodeposition and electrospinning are two relatively easy and cheap wet-chemical methods for the preparation of semiconducting nanostructures, in which the diameter of the resulting nanostructures and the overall thickness of the nanolayer can be easily adjusted. In our group, we recently developed new recipes for the preparation of CuBi_2O_4 nanowires and nanofibers (Figure 1), which we will soon employ as photoelectrodes for PEC water splitting.

This project was funded by the **BMBF-project 03Z22HN11**.

See also **IZM-Jahresbericht 2018**.

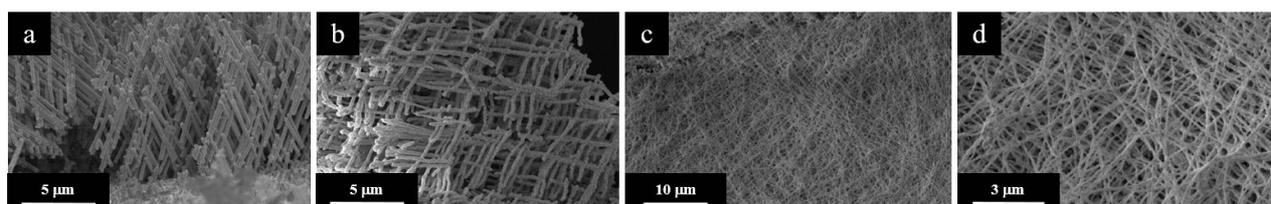


Fig. 1: (a, b) SEM images of CuBi_2O_4 nanowires prepared via templated electrodeposition before (a) and after (b) annealing. (c, d) SEM images of CuBi_2O_4 nanofibers prepared via electrospinning before (c) and after (d) annealing.

AG Photovoltaik des Instituts für Physik

1. Joint development of efficient perovskite-based tandem solar devices

Tandem solar devices, which consist of a low-bandgap bottom-cell and a wide-bandgap top-cell, can effectively harvest the full solar spectrum and deliver light-to-electricity power conversion efficiencies higher than single junction solar cells. Organic-inorganic lead based perovskites with tunable bandgaps from 1.5 eV to 2.0 eV are ideal candidates for use in the top-cells. The inorganic copper-indium-gallium-selenide (CIGS) alloy with a bandgap of ~ 1.15 eV as well as crystalline Silicon with a bandgap of 1.12 eV are ideal bottom cell candidates. In this project, we collaborate with the scientific researchers at the Interdisciplinary Center of Materials Science (IZM) of MLU to develop highly efficient perovskite MAPbI₃ tandem solar cells, where MA denotes methylammonium.

At the first step, we fabricated semitransparent MAPbI₃ top cells on indium-tin-oxide (ITO) substrates. We used the plasma-oven at IZM to clean the ITO substrates. Then we used an e-beam evaporator to deposit a thin layer of NiO on these cleaned ITO substrates. Next, the NiO coated ITO substrates were transferred into the glovebox system located at the clean room of IZM. We sequentially spin coated MAPbI₃ perovskite, PCBM, and ZnO nanoparticle (NP) layers on the substrates. A 130 nm thick ITO window electrode layer was sputtered at room temperatures in the Ar ambient environment atop the ITO/NiO/MAPbI₃/PCBM/ZnO NP overlayers. Finally, Ag finger electrodes were thermally evaporated through a shallow mask in order to collect the current from the ITO window layers.

A digital photo of a physical semitransparent MAPbI₃ solar cell is provided in Fig. 1 inset. Fig. 1 additionally shows a cross-sectional scanning electron microscope image showing the layer structure of the semitransparent devices. We measured the current-voltage characteristic of the devices under one sun illumination from the ITO window layer side. Our semitransparent MAPbI₃ cell can demonstrate open-circuit voltages of >1 V and short circuit current densities of approximately $15\text{--}17$ mA cm⁻².

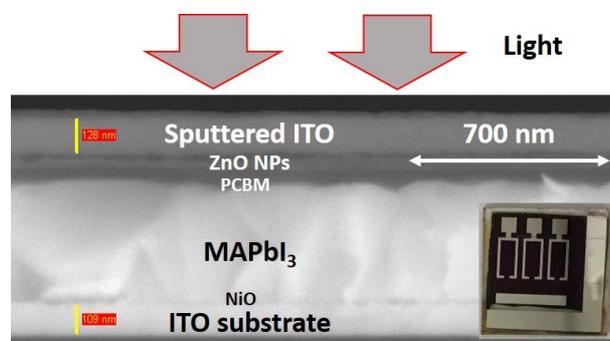


Fig. 1: Our semitransparent MAPbI₃ solar cell: a digital photo of a physical device and a SEM cross-sectional image.

Second, we made a monolithic MAPbI₃-CIGS tandem solar cell, where the CIGS bottom cell was prepared by conventional three-stage co-evaporation and the MAPbI₃ top cell was prepared directly atop the CIGS cell using the method described above. The complete device structure and a microscopic cross-sectional structure image are given in Fig. 2a.

We measured the current-voltage characteristic of the devices under one sun illumination from the ITO window layer side. No significant hysteresis was observed when the current-voltage scan direction was switched under illumination. As shown in Fig. 2b, our best tandem device can deliver a ~ 1.63 V open-circuit voltage, a ~ 17 mA cm⁻² short circuit current density, a ~ 58.7 % fill factor, and a ~ 16.2 % light-to-electricity power conversion efficiency. And the external quantum efficiency (EQE) responses of its subcells are provided in Fig. 2c. This cell efficiency is still inferior than published data [1].

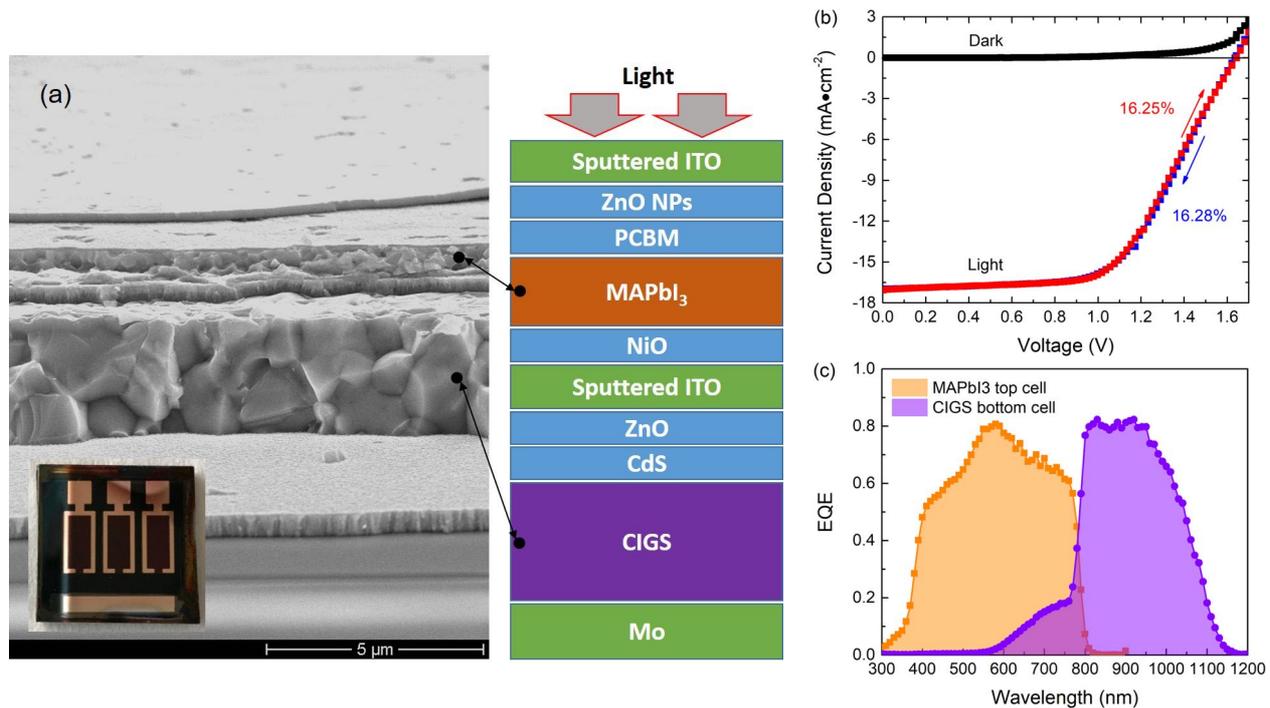


Fig. 2: Device structure and photovoltaic results of our MAPbI₃-CIGS tandem solar cell: (a) a digital photo of a physical device and a SEM cross-sectional image showing the device layer structure; (b) the current-voltage scans in dark and light; (c) the external quantum efficiency (EQE) responses of the MAPbI₃ top cell and the CIGS bottom cell.

The Perovskite cell concept was also employed for Silicon-based tandem devices where currently more than 29% efficient champion cells are demonstrated [2]. Our collaborating supplier, Tailored PERC p-type Si based homo-junction solar cells were used for the tandem project. KOH etching was employed to remove the surface pyramidal textures of the homo-junction solar cells. At IZM a diluted (1~2% vol.) HF acid was used to clean the n⁺-Si emitter surface in order to remove any remaining contaminants like SiO_x atop. Then, Si bottom cells were transferred into a sputter & e-beam hybrid vacuum chamber, where we sequentially deposited ITO (250 nm) and NiO (30 nm) bilayers atop Si bottom cells. The ITO connecting layers were deposited by magnetron RF sputtering and the NiO hole transport layers were deposited by e-beam evaporation. Next, the ITO/NiO coated Si bottom cells were transferred into our glovebox system located at the clean room of IZM. In the glovebox, we sequentially spin coated MAPbI₃ perovskite, PC₆₀BM, and ZnO nanoparticle (NP) layers on the Si bottom cells with ITO/NiO function bilayers. A 100 nm thick ITO window electrode was sputtered atop Si/ITO/NiO/MAPbI₃/PCBM/ZnO NP through a shadow mask (4 mm by 8 mm) in our compact sputter & thermal evaporation hybrid vacuum chamber integrated in the glovebox. Finally, Au finger electrodes were thermally evaporated through a specifically designed shadow mask in order to collect the current from the ITO window layers. Based on one Si bottom cell substrate with a size of 2.5 by 2.5 cm², we are able to make three isolated tandem mini cells which are defined by the shadow mask of ITO windows. In the end, we used laser cutting technology to separate each of them from the substrate.

A schematic drawing in Fig. 3a presents the exact details of the layer structures for our tandem solar cells. We additionally used a focus ion beam (FIB) tool which is attached to a scanning electron microscope (SEM) at IZM to sample an ultrathin cross section from our tandem cell, from which we can clearly observe the microstructure and layer component for each individual function layers of our tandem cell (Fig. 3b). A digital photo of a physical tandem solar cell is provided in Fig. 3c, for which we measured the current-voltage characteristics under one sun illumination from the ITO window layer side. No significant hysteresis was observed when the current-voltage scan direction was switched under illumination. As shown in Fig.

3d, the best tandem device to date can deliver a ~ 1.6 V open-circuit voltage, a ~ 18.6 mA cm $^{-2}$ short circuit current density, a ~ 70 % fill factor, and a ~ 20 % light-to-electricity power conversion efficiency.

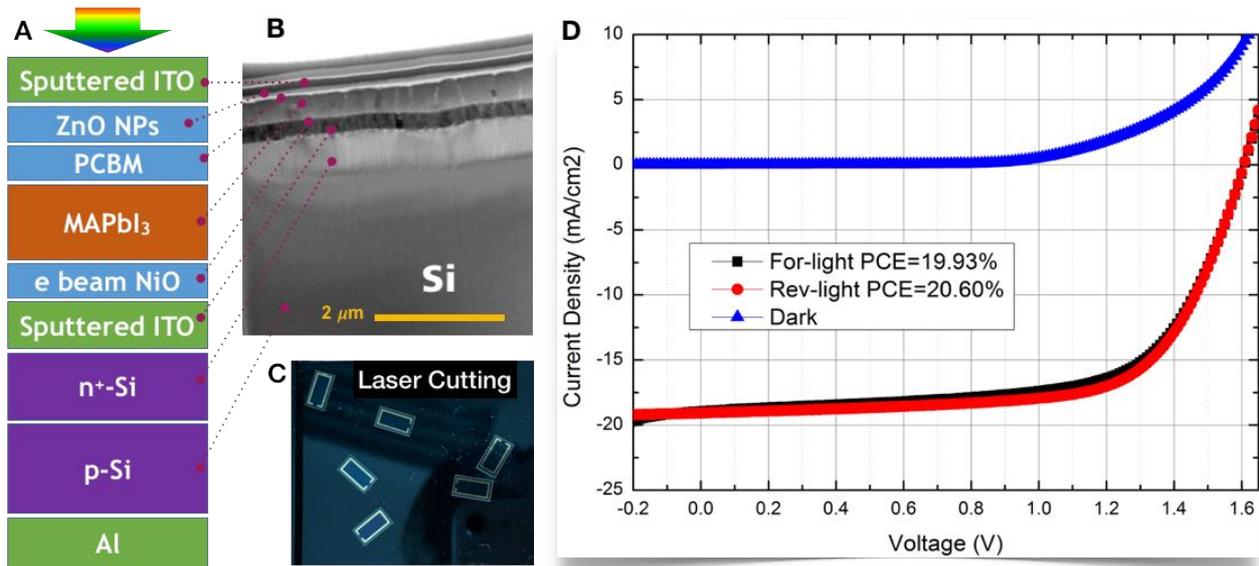


Fig. 3: MAPBI₃ perovskite – Si monolithic 2-terminal tandem solar cell. a) A drawing of tandem device structure, b) FIB-SEM cross-sectional images of tandem device structure, c) a digital photo of physical tandem devices after laser cutting, d) photovoltaic results of our tandem solar cell.

The performance of our tandem device is limited by low fill factor and low open circuit voltage. The best fill factor we have obtained for our tandem cells is 69–70%, smaller than the regular level (75–80%) for a highly efficient perovskite tandem solar cell. In addition, the best open circuit voltage we have obtained is ~ 1.6 V, also smaller than the level (1.7–1.8 V) for a highly efficient perovskite tandem solar cell. Suppose that the fill factor and open circuit voltage could be boosted to ~ 75 % and ~ 1.7 V in the future, then ~ 23 % light-to-electricity power conversion efficiency could be attainable for our perovskite - Si tandem devices. This will require a Si bottom cell optimized for the tandem configuration. The solar cell efficiency of the Silicon cell is only in the range of 16% and not optimized for the tandem concept. Although our perovskite solar cells can exhibit decent high-performance standalone, such as a 80+% fill factor, a 1+V open circuit voltage and a 18+% light-to-electricity power conversion efficiency [1], there also is room for further improvement mainly in tailoring the perovskite optical bandgap for optimum current matching.

While spin coated tandem devices are a useful demonstration for the potential of this material system, evaporated perovskite solar cells are the natural next step in view of industrial viability. This is the subject of ongoing research in this project.

This work was partly funded by the German **BMBF project Struktursolar II (03EK3570B)** and partly by the European Union (**EFRE**).

[1] Y. Zhang, J. Ge, B. Mahmoudi, S. Foerster, F. Syrowatka, A. W. Maijenburg, R. Scheer: **Synthesis and Characterization of Spinel Cobaltite (Co₃O₄) Thin Films for Function as Hole Transport Materials in Organometallic Halide Perovskite Solar Cells**. ACS Appl. En. Mater. **3** (2020) 3755. DOI 10.1021/acsaem.0c00230

2. Strukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtsolarzellen

Die Strukturierung von Dünnschichtsolarzellen hat zum Ziel, die Rekombination von Ladungsträgern in der Solarzelle zu reduzieren und die Lichteinkopplung zu erhöhen. Bei Erreichen dieses Ziels können die Schichtdicke der lichtabsorbierenden Schicht reduziert, der Wirkungsgrad erhöht und die Produktionskosten gesenkt werden. Im Rahmen der BMBF Projekte Struktursolar I und II wurden verschiedene strukturierte Rückkontakte erforscht. Dabei kam Laserinterferenzlithographie (LIL) zur Strukturierung von SiO_2 Schichten zum Einsatz.

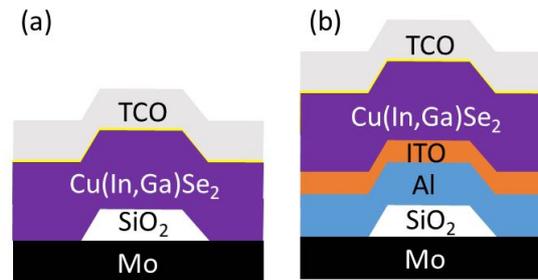


Abb. 1: In (a) dienen SiO_2 Strukturen der lokalen Verminderung der elektronischen Rekombination und der optischen Lichtwegverlängerung durch Reflexion und Streuung. In (b) dient die SiO_2 Strukturierung der Nachbildung eines nanostrukturierten Substrats. Die optische Reflexion findet an der Aluminiumschicht statt, die mittels einer Diffusionssperre von ITO gegen Stofftransport von der Cu(In,Ga)Se_2 Schicht abgetrennt ist.

Reflexion an SiO_2 Nanostrukturen. Die Verbesserung des Wirkungsgrads von Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) Solarzellen durch Strukturierung des Rückkontakts begründet sich aus den Problemen einer geringen optischen Reflexion am System $\text{Mo/MoSe}_2/\text{CIGS}$ und aus einer angenommenen hohen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit (siehe dazu Werte bis $S_n = 10^6$ cm/s in [1–5]). Es wurde daher eine Strukturierung ähnlich einer PERC-Siliciumsolarzelle angestrebt, die Bereiche elektrischer Kontaktierung (und hoher Rekombinationsgeschwindigkeit) lokal minimiert und mit Bereichen hoher optischer Reflexion (und niedriger Rekombinationsgeschwindigkeit) kombiniert. Eine schematische Darstellung gibt die Abb. 1a. Mittels optischer Simulation wurde als geeignetes Material für den Passivierungsbereich SiO_2 bestimmt, das mit einem Brechungsindex von $n \approx 1.54$ eine große Differenz zu dem von CIGS ($n \approx 3$) aufweist. Um die Effekte des Rückkontaktes für die Untersuchung besonders deutlich werden zu lassen, wurden dünne CIGS Schichten unter $0.5 \mu\text{m}$ verwendet.

Bei der LIL wird in einem ersten Schritt ein Fotolack aufgetragen. Dieser wird dann in einem maskenfreien Verfahren belichtet. Dazu wird ein UV-CW-Laser der Wellenlänge $\lambda = 266$ nm verwendet. Mit Hilfe eines Lloyds-Interferometers kommt es zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz des Lichts, das Interferenzmuster wird somit auf den Fotolack übertragen. Bei der quadratischen Struktur wurde unter Verwendung von 2 Strahlen und 90° Verdrehung der Probe 2mal belichtet. Die hexagonale Struktur wurde unter Verwendung von 3 Strahlen erzeugt (siehe Einsatzbild in Abb. 2). Nach dem Entwickeln des Lacks folgt ein Ätzschritt und das anschließende Entfernen der Lackreste in einem Plasmaätzverfahren. Insbesondere dieser letzte Schritt war kritisch, da der Lack vollständig entfernt werden musste, ohne die Struktur zu unterätzen. Mit diesem Verfahren konnten dann regelmäßige Strukturen wie in Abb. 2 gezeigt hergestellt und zu Solarzellen umgesetzt werden.

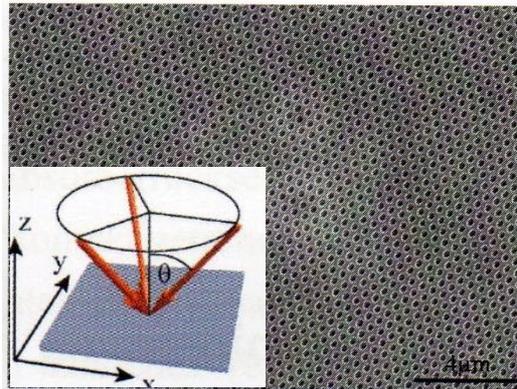


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer strukturierten SiO₂-Schicht auf einem Glas/Mo-Substrat. Die Periode der hexagonalen Struktur beträgt 0.46 µm. Die Öffnungen zur Mo-Schicht erscheinen als schwarze Kreise. Das Einsatzbild zeigt die Anordnung der interferierenden Lichtstrahlen bei der Belichtung des Photolacks.

Abb. 3 zeigt Rückstreuelektronenaufnahmen des Querschnitts von Proben mit Periodenlängen 0.23 µm (B), 0.46 µm (C) und 1.1 µm (D) im Vergleich zu einem konventionellen Rückkontakt (A). Es ist zu erkennen, dass sich die Strukturierung für Periodenlängen kleiner 1,1 µm nicht auf die Oberfläche der CIGS Schicht überträgt. Solarzellen wurden mittels des Standardprozesses bestehend aus der nasschemischen Abscheidung von CdS, der Ionenzerstäubung von ZnO und ZnO:Al sowie der Elektronenstrahlverdampfung von Ni/Al Kontakten erstellt. Mit den oben gezeigten Ergebnissen konnte das Konzept eines mikrostrukturierten Rückkontakts einer CIGS Solarzelle verifiziert werden [6]. Der relative Gewinn des Kurzschlussstroms einer ca. 200 nm dicken CIGS Schicht in einer Solarzelle liegt bei 25 %. Es wurde gezeigt, dass dieser Gewinn (1) nicht auf eine Reduktion der Rekombination am Rückkontakt, (2) wenig auf die erhöhte Reflexion am Rückkontakt aber (3) vorwiegend auf Lichtstreuung und Beugung zurückzuführen ist. Damit war klar, dass in die Struktur ein metallischer Reflektor einzubauen ist, um die optische Reflexion zu erhöhen.

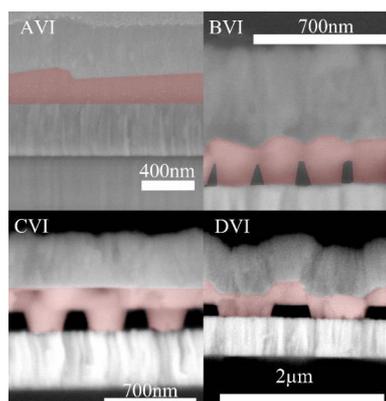


Abb. 3: Querschnittsaufnahmen der Probenserie VI mittels eines Rückstreudetektors in einem SEM. Das SiO₂ erscheint als schwarze Fläche zwischen den CIGSe Kristallen (rot eingefärbt). Probenpräparation mittels Focused-ion-beam.

Strukturierter Metallreflektor. Hochreflektierende Metalle wurden in der Vergangenheit verschiedentlich als Rückreflektoren an CIGSe Solarzellen getestet [7]. Aufgrund ihrer chemischen Reaktion mit der Selenat-

mosphäre ist eine Abdeckung mit einer optisch transparenten Diffusionsbarriere erforderlich. Vorversuche mit Au, Ag, Cu und Al in dieser Arbeit deuteten auf Aluminium als interessantes Material hin, welches sich durch hohe optische Reflektion, gute chemische Stabilität und geringe Kosten auszeichnet. Mit diesem Metall und Indium-Zinn-Oxid als Diffusionsbarriere wurde die Struktur in Abb. 1b realisiert. Wegen der hier angestrebten Strukturperioden größer als $1\ \mu\text{m}$, die sich mit dem verfügbaren Lloyds-Aufbau nicht realisieren lassen, wurde zur Herstellung der Strukturen mittels LIL ein Dreistrahl Fresnel-Spiegel-Aufbau realisiert und verwendet. Die SiO_2 -Strukturen wurden in diesem Fall durch Bedampfung nach der Lithographie und anschließendem Lift-off erzeugt [8].

Abbildung 4 verdeutlicht die streuenden Strukturen mit einer Periodenlänge von $2\ \mu\text{m}$ und SiO_2 Strukturhöhen von $200 - 700\ \text{nm}$. Die Querschnittsaufnahmen wurden mittels Focused Ion Beam realisiert. Bei der Funktion der Solarzellen erwiesen sich $500\ \text{nm}$ als ein Kompromiss zwischen großer Strukturhöhe und damit starker Streuung einerseits und geringer Neigung zu Kurzschlussbildung andererseits. Mit diesen Strukturen konnte ein deutlicher Wirkungsgradgewinn erzielt werden – hervorgerufen durch über $10\ \%$ höhere Stromdichte in $500\ \text{nm}$ dicken CIGS Schichten. Dies zeigt die Abb. 5, in der die Kurzschlussstromdichte aufgetragen ist. Diese steigt systematisch mit größerer Strukturhöhe an. Dieser experimentelle Befund konnte durch Computersimulation auf die bessere Lichteinkopplung zurückgeführt werden.

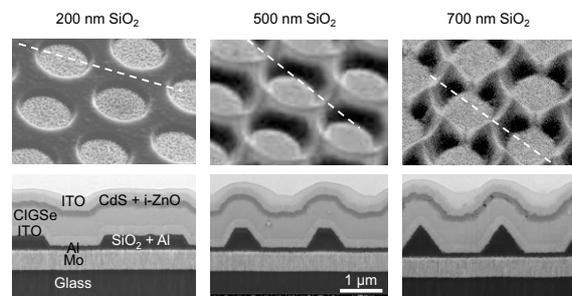


Abb. 4: Rasterelektronenaufnahmen (oben) von SiO_2 Strukturen verschiedener Höhe erhalten mittels LIL auf Molybdänschichten und (unten) von kompletten strukturierten Solarzellen im Querschnitt.

Damit konnte erstmals ein metallischer Rückreflektor in eine lichtstreuende Struktur integriert werden [9]. Auch wenn die Verwendung von Laserinterferenzlithographie für eine großflächige Anwendung nicht in Frage kommt, konnten mit dieser Forschung wesentliche Aspekte der Wirkung reflektierender Streuelemente in Dünnschicht-Solarzellen untersucht werden. Ein Nachstellen der Strukturen mittels eines großflächig anwendbaren Strukturierungsverfahrens ist Gegenstand aktueller Forschung. Das hier entwickelte Konzept eines passivierten Aluminium-Rückreflektors ist aber auch für nicht strukturierte Rückkontakte interessant [10].

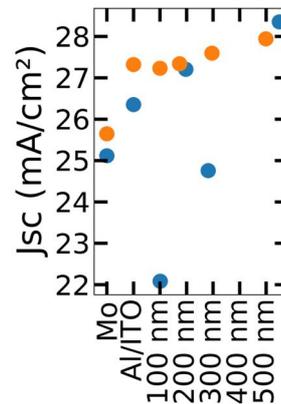


Abb. 5: Kurzschlussstromdichte für strukturierte Solarzellen gemäß Abb. 1b für verschiedene Strukturierungshöhen. Die Proben Mo und Al/ITO dienen als unstrukturierte Referenzen.

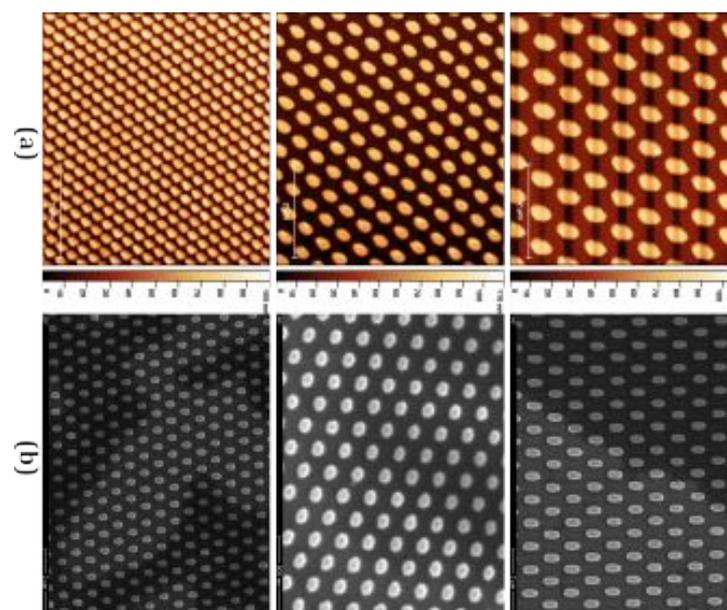
Die Untersuchungen wurden im Rahmen der **BMBF-Projekte Struktursolar I (03SF0417B) und Struktursolar II (03EK3570B)** durchgeführt.

- [1] S. Shirakata, T. Nakada: *Thin Sol. Films* **515** (2007) 6151.
- [2] K. Bothe, G. H. Bauer, T. Unold: *Thin Sol. Films* **403–404** (2002) 453.
- [3] W. K. Metzger, I. L. Repins, M. Romero, P. Dippo, M. A. Contreras, R. Noufi, D. Levi: *Thin Sol. Films* **517** (2009) 2360.
- [4] W.-W. Hsu, J. Y. Chen, T.-H. Cheng, S.C. Lu, W.-S. Ho, Y.-Y. Chen, Y.-J. Chien, C. W. Liu: *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 023508.
- [5] B. Vermang, V. Fjällström, J. Pettersson, P. Salome, M. Edoff: *Sol. En. Mater. Sol. Cells* **117** (2013) 505.
- [6] E. Jarzembowski, B. Fuhrmann, H. Leipner, W. Fränzel, R. Scheer: ***Ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with point-like back contact in experiment and simulation.*** *Thin Sol. Films* **633** (2016) 61. DOI 10.1016/j.tsf.2016.11.003
- [7] K. Orgassa, H. W. Schock, J. H. Werner: *Thin Sol. Films* **431–432** (2003) 387.
- [8] A. Facchini: ***Laser Interference Lithography Technique for Back-Contact Microstructuring of CuIn_(1-x)Ga_xSe₂ Solar Cells.*** Masterarbeit (2018).
- [9] T. Schneider, J. Tröndle, B. Fuhrmann, F. Syrowatka, A. Sprafke, R. Scheer: ***Ultrathin CIGSe Solar Cells with Integrated Structured Back Reflector.*** *Solar RRL* **4** (2020) 2000295. DOI 10.1002/solr.202000295
- [10] T. Schneider, R. Scheer: ***Aluminum Based Back Reflectors for Ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with ITO Diffusion Barrier.*** In: Proceedings 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference, EU PVSEC. 2019. p. 684.

AG Biomedizinische Materialien des Instituts für Pharmazie

1. Application of Laser Interference Lithography for Preparation of Nanostructured Model Surfaces for Cell Adhesion Studies

Nanostructured surfaces can be used to mimic the natural environment of cells in vitro and can be applied to effects of topography and also mechanical properties of environmental cues on cell behavior. In this study, we established a unique system by combination of topographical and viscoelastic features to control various cellular events of human adipose-derived stem cells (hADSC). Three-beam laser interference lithography (LIL) was used here to design hexagonally arranged nanostructures on silicon surfaces. The wafers were cut to (20*20) mm² and a standard protocol developed at the IZM was used to deposit a negative photoresist. All samples were further cut and mounted on a vacuum chuck equipped with two mirrors for illumination with a UV laser ($\lambda = 258$ nm). The angles of incidence and exposure times were varied to obtain different nanostructure dimensions. After post-baking and developing, hexagonally arranged gold nanostructures were generated using electron beam physical vapor deposition (EBPVD). First, 10 nm chromium were deposited as adhesion promoter. Afterwards, 50 nm of gold were coated and a lift-off process was used to remove the remaining photoresist and to obtain discrete structures. Finally, a polyelectrolyte multilayer (PEM) system composed of poly-L-lysine (PLL) and hyaluronic acid (HA) was spray-coated on the nanostructures using layer-by-layer (LbL) deposition. Mechanical properties of PEM films were tuned by chemical cross-linking using carbodiimide chemistry. Figure 1 shows images of pristine



and PEM coated nanostructures.

Fig 1: (a) AFM Images of pristine nanostructures at 14°, 20°, and 36° (from top) [Scale: 5 μ m]. (b) SEM images of PEM-modified nanostructures at 4°, 20°, and 36° (from top) [Scale: 2 μ m].

The studies were funded by a grant from Deutsche Forschungsgemeinschaft for the project "Nanomaterials and Stem Cell Differentiation" (GR 1290/10-1).

Siehe auch IZM-Jahresberichte 2015 und 2016/2017

M. S. Niepel, F. Almouhanna, B. K. Ekambaram, M. Menzel, A. Heilmann, T. Groth: **Cross-linking multilayers of poly-L-lysine and hyaluronic acid: Effect on mesenchymal stem cell behaviour.** *Int. J. Artif. Org.* **41** (2018) 223.

B. K. Ekambaram, M. S. Niepel, B. Fuhrmann, G. Schmidt, T. Groth: **Introduction of laser interference lithography to make nanopatterned surfaces for fundamental studies on stem cell response.** *ACS Biomater. Sci. Eng.* **4** (2018) 1820. DOI 10.1021/acsbiomaterials.8b00060

M. S. Niepel, B. K. Ekambaram, C. E. H. Schmelzer, T. Groth: **Polyelectrolyte multilayers of poly (L-lysine) and hyaluronic acid on nanostructured surfaces affect stem cell response.** *Nanoscale* **11** (2019) 2878. DOI: 10.1039/C8NR05529G

2. Development of Redox-Sensitive Multilayer Films Based on Thiolated Polysaccharides for Control of Cell Spreading

The so-called layer-by-layer (LbL) deposition technique is a more recent approach toward nanoscale multilayer architecture [1]. The LbL approach consists of alternating deposition of polyelectrolytes that self-assemble on the material's surface [2]. Here, two naturally derived polymers, chitosan (Chi) and chondroitin sulfate (CS), were chosen as model for polysaccharide-based LbL films to study the stability in physiological medium and mechanical resistance. The problem of decomposition should be overcome by chemical cross-linking. Therefore, the native polymers were chemically thiolated at the amino residues of Chi (t-Chi) and the carboxyl groups of CS (t-CS) to generate reactive sulfhydryl groups which are able to form intermolecular disulfide bonds to support multilayer stability. Multilayers of 5 bilayers on silicon substrates were prepared by alternating adsorption of t-Chi and t-CS with t-CS as terminal layer. The film thickness of 10-layer films in PBS buffer (pH 7.4) was monitored at specific time points (1, 7, 14 and 21 days) with spectroscopic ellipsometry was applied. As depicted in Figure 1, the thickness of the t-Chi/t-CS multilayer films shows that incubation of multilayers in PBS medium up to 21 days did not result in any further significant changes in thickness. This demonstrates very well the stability of such multilayer systems made of modified polysaccharides in physiological environments in the absence of enzymes and cells for a time period of 3 weeks.

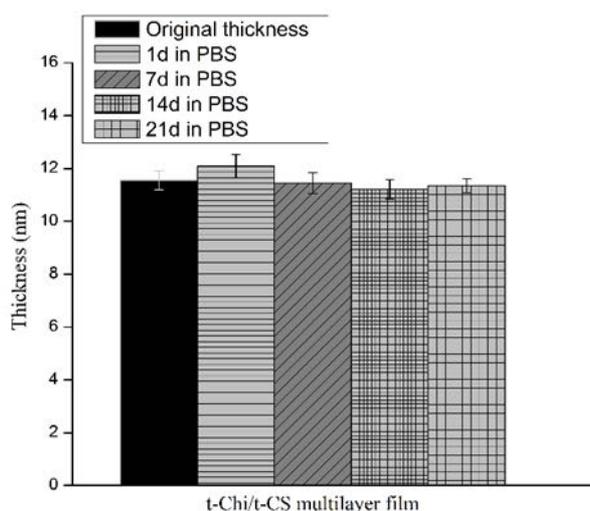


Fig 1: Stability tests of thiolated multilayer film stored in PBS (pH 7.4) showing the layer thickness of t-Chi/t-CS multilayers after an incubation time of 1, 7, 14 and 21 days in PBS.

Siehe auch IZM-Jahresbericht 2016/2017

P. Esmailzadeh, A. Köwitsch, A. Liedmann, M. Menzel, B. Fuhrmann, G. Schmidt, J. Klehm, T. Groth: **Stimuli-Responsive Multilayers Based on Thiolated Polysaccharides That Affect Fibroblast Cell Adhesion**. ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (2018) 8507. DOI 10.1021/acsami.7b19022

P. Esmailzadeh, M. Menzel, T. Groth: **Cyclic Redox-Mediated Switching of Surface Properties of Thiolated Polysaccharide Multilayers and its Effect on Fibroblast Adhesion**. ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (2018) 31168. DOI 10.1021/acsami.8b12259

P. Esmailzadeh, T. Groth. Switchable and Obedient Interfacial Properties that Grant New Biomedical Applications. ACS Applied Materials & Interfaces **11** (2019) 25637. DOI 10.1021/acsami.9b06253

3. Reduced inflammatory responses to biomaterials with glycosaminoglycan - polymeric drug conjugate immobilization in a multilayer system

The Layer-by-Layer (LbL) assembly of polyelectrolytes (PEL) is a versatile technique for multilayer thin film formation using polyanion and polycations. Since heparin represents a polyanion, it can be used with a variety of polycations like chitosan to form functional surface coatings on implant materials. LbL was applied previously in different fields such as drug delivery, biosensors and tissue engineering, in which it facilitates the incorporation of pharmaceuticals for long-term release. Multilayers of up to nine single layers were assembled in which NPs were adsorbed for 60 min, while PEI was adsorbed for 30 min and Hep, PSS and Chi for 15 min. Four different systems were build up in order to compare the cellular interactions and the multilayer formation of the different PEL together with the NPs. Subsequently, the multilayers were physically characterized *ex situ* with scanning electron microscopy (SEM, Philips ESEM XL30 FEG, Eindhoven, Netherlands) to determine the topography, while profilometry was used to determine the thickness. Figure 1 (left) illustrates the surface topography of the terminal, fourth bilayer of the four systems. The images show a homogenous distribution of the layers across the surface with a certain surface roughness indicating a successful immobilization of the different PEL and the NPs. Figure 1 (right) illustrates the layer thickness at time 0 (white bars) and after 40 days (black bars).

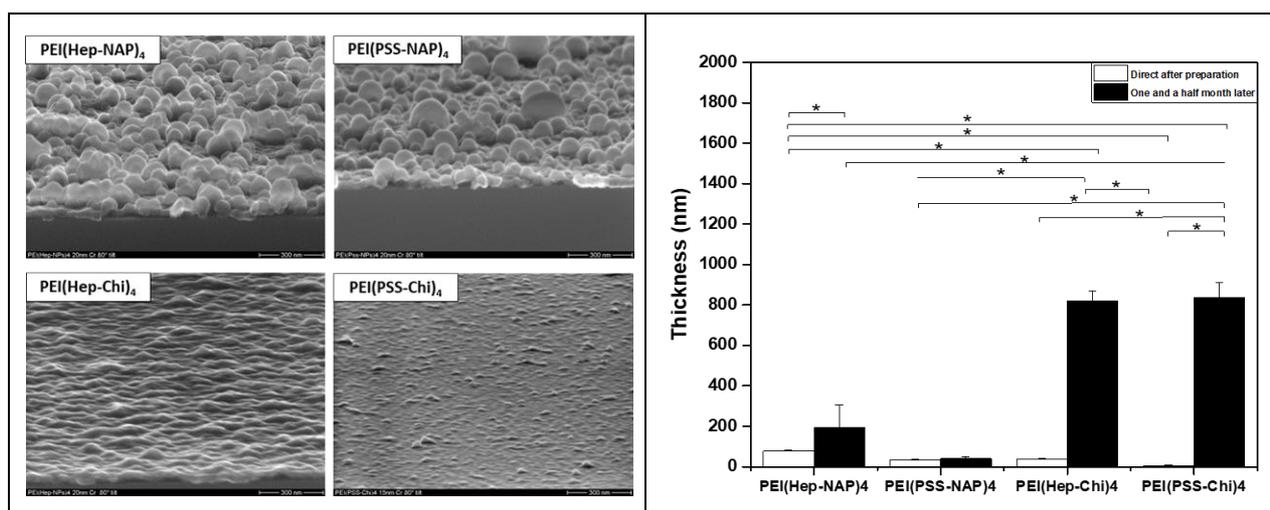


Fig. 1: (left) SEM images of the topography and the layer thickness through cross-section after deposition of a 20 nm Cr layer on top of the terminal layer abbreviated as [PEI(Hep-NAP)₄, PEI(PSS-NAP)₄, PEI(Hep-Chi)₄ and PEI(PSS-Chi)₄], respectively. [Scale: 300 nm]. (right) Layer thickness obtained with profilometry for up to nine layers abbreviated as [PEI(Hep-NAP)₄, PEI(PSS-NAP)₄, PEI(Hep-Chi)₄ and PEI(PSS-Chi)₄], respectively. Results are the means \pm SD, * $p < 0.05$, $n = 10$.

Siehe **IZM-Jahresberichte 2016/2017, 2018**

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des **eines vom DAAD geförderten Promotionsstipendiums** für Hala Alkhoury durchgeführt.

H. Al-Khoury, E. Espinosa-Cano, M. R. Aguilar, J. S. Román, F. Syrowatka, G. Schmidt, T. Groth: ***Anti-inflammatory surface coatings based on polyelectrolyte multilayers of heparin and polycationic nanoparticles of naproxen-bearing polymeric drugs***. *Biomacromolecules* **20** (2019) 4015. DOI 10.1021/acs.biomac.9b01098

H. Alkhoury, A. Hautmann, F. Erdmann, G. Zhou, S. Stojanović, S. Najman, T. Groth: ***Study on the potential mechanism of anti-inflammatory activity of covalently immobilized hyaluronan and heparin***. *J. Biomedical Mater. Res. A* **108** (2020) 1099. DOI 10.1002/jbm.a.36885

H. Alkhoury, A. Hautmann, B. Fuhrmann, F. Syrowatka, F. Erdmann, G. Zhou S. Stojanović, S. Sajman, T. Groth: ***Studies on the Mechanisms of Anti-Inflammatory Activity of Heparin- and Hyaluronan-Containing Multilayer Coatings – Targeting NF- κ B Signalling Pathway***. *Int. J. Mol. Sci.* **21** (2020) 3724. DOI 10.3390/ijms21103724

4. Use of cationic liposomes embedded onto polyelectrolyte multilayer system for controlled release

Cationic liposomes contain high amounts of amino groups compared to classical lipid formulations. Here, a polyelectrolyte multilayer system (PEM) made of chondroitin sulphate (CS) and collagen type I (COL I) was prepared by Layer-by-Layer (LbL) technique with the liposomes embedded in the terminal layers. Due to their intrinsic charge, they might be used as a polycation in LbL for the controlled release of components to promote osteogenic differentiation for regeneration of bone. The purpose of the PEM is to maintain the liposomes without disruption on the layers and be stable for long time of period. Besides, the use of collagen and CS should mimic the extracellular matrix for future application such as an implantation. The characterization of the PEM was performed using ellipsometry at dry conditions. This technique was used to investigate the thickness on silicon substrate coated with PEM consisting of CS, liposomes, COL I as terminal layers. Further, scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the surface morphology of the embedded liposomes onto the terminal COL I layer. Figure 1 (left) depicts the progression of layer thickness of PEM after adsorption of the final layers and after the exposure to phosphate buffered saline (PBS). At first, an increase in thickness was found for layers adsorbed with 150 mM NaCl as solvent. Especially the increase after liposome adsorption was significant (35 nm). Figure 1 (right) shows exemplarily the results of SEM studies and indicates that the terminal layer had a rather rough morphology. Here, the surface organization of liposomes is related to charge density of the CS system.

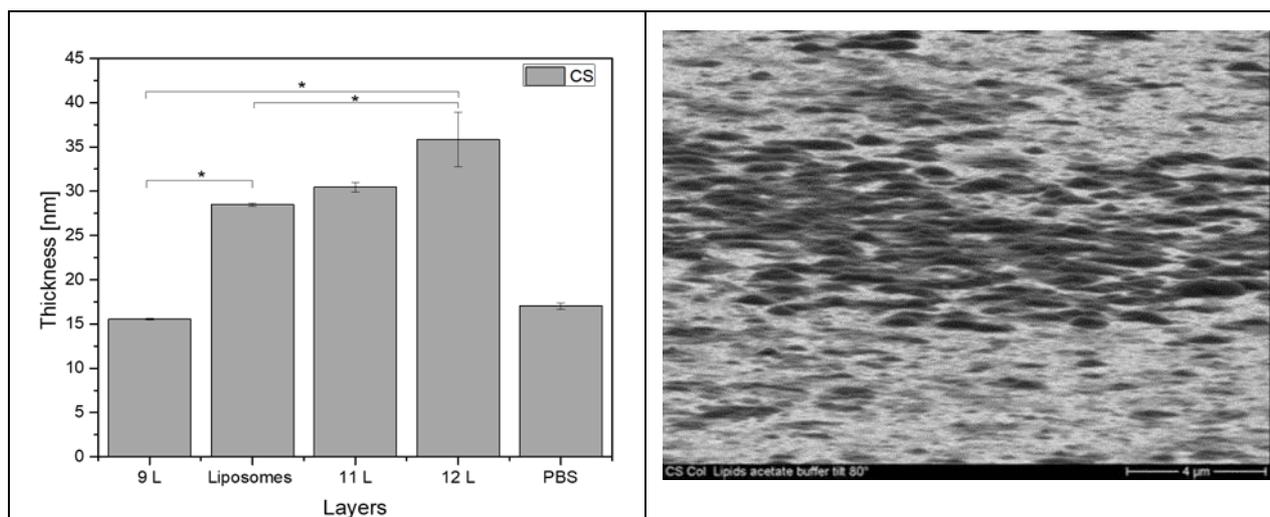


Fig. 1: (left): Thickness of multilayers made of CS and col I measured by ellipsometry. The first column represents the 9th layer, which is CS (9L), then OO4 liposomes were embedded as the 10th layer (liposomes), followed by the 11th layer CS (11L) and the 12th layer, which is COL I as terminal layer (12L). Last column, final thickness after rinsing with PBS. (right) Surface morphology of embedded liposomes into CS and COL I terminal layer of dry PEM system visualized at an angle of 80° by SEM.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des eines vom **DAAD geförderten Promotionsstipendiums** für Yazmin Britto Barrera durchgeführt.

C. Husteden, F. Doberenz, N. Goergen, S. Reddy Pinnapireddy, C. Janich, A. Langner, F. Syrowatka, A. Repanas, F. Erdmann, J. Jedelská, U. Bakowsky, T. Groth, C. Wölk: **Contact-Triggered Lipofection from Multilayer Films Designed as Surfaces for in Situ Transfection Strategies in Tissue Engineering**. ACS Appl. Mater. Interfaces **12** (2020) 8963. DOI 10.1021/acsami.9b18968

Y. A. Brito Barrera, G. Hause, M. Menzel, C. E. H. Schmelzer, E. Lehner, K. Mäder, C. Wölk, T. Groth: **Engineering osteogenic microenvironments by combination of multilayers from collagen type I and chondroitin sulfate with novel cationic liposomes**. Mater. Today Bio **7** (2020) 100071. DOI 10.1016/j.mtbio.2020.100071

5. Free-standing films created by dip coating using different crosslinking strategies for wound dressing applications

The Layer-by-Layer (LbL) assembly of polyelectrolyte multilayers (PEM) is a versatile technique for multilayer formation using polyanions and polycations in repeating cycles of deposition. This work is aimed to design novel wound dressings with improved biocompatibility and better control of the biological response after deployment of wound dressings for non-healing skin ulcers and other applications. Alginate (ALG) and chitosan (CHI) were combined with 3 different post-process crosslinking strategies, namely CaCl₂, EDC and Genipin were used. The different crosslinking treatments were applied to improve films' stability and properties to be used as wound dressings. Free-standing films of up to 200 single layers were assembled in which CHI was the first layer and ALG was the last in alternate turns in between. Four different systems (one without any crosslinking and three crosslinked systems) were build up to compare the cellular interactions and the effect the crosslinking strategies had on the films' morphological, structural, physical and mechanical characteristics. Subsequently, the multilayers were physically characterized with scanning electron microscopy to determine the topography, while Atomic Force Microscopy (AFM) was

used to determine the films' roughness. For the determination of the thickness of 20-layered-films that were used in preliminary studies the method of ellipsometry was used. Figure 1 (left) illustrates the surface topography of the terminal ALG layer of the PEM that was not crosslinked. The images show a homogeneous surface with a certain surface roughness. Figure 5 (right) illustrates the surface topography of the terminal oxidized ALG layer of the PEM that was not crosslinked.

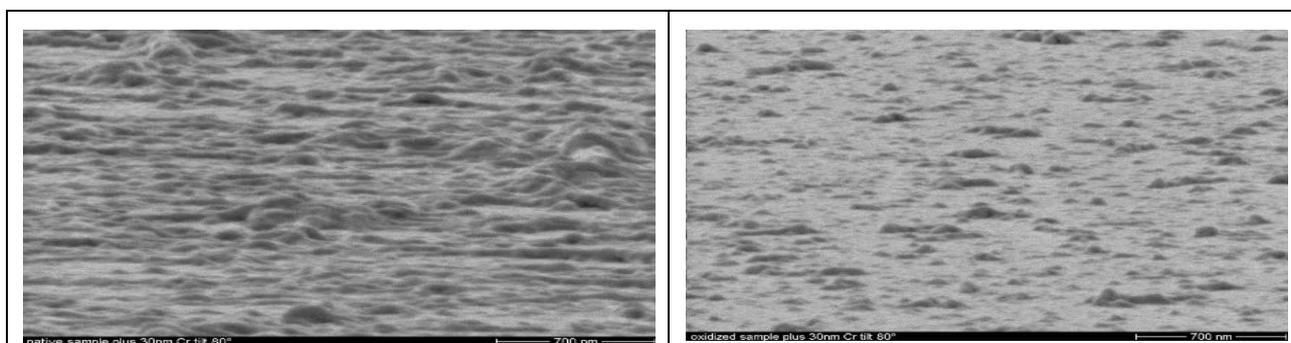


Fig. 5: SEM image of the topography of the surface after deposition of a 20 nm Cr layer on top of the ALG terminal layer (left) and oALG terminal layer (right), scale: 700 nm.

This work was funded by the Federal Government (“Bundesland”) of Sachsen-Anhalt in the frame of the research initiative “Leistungszentrum Chemie- und Biosystemtechnik” (Project Nr. H0112724, CBS-Uni-P7).

R. Anouz, A. Repanas, E. Schwarz, T. Groth: *Novel surface coatings using oxidized glycosaminoglycans as delivery systems of bone morphogenetic protein 2 (BMP-2) for bone regeneration*. *Macromol. Biosci.* **11** (2018) 11. DOI 10.1002/mabi.201800283

G. Apte, A. Repanas, C. Willems, A. Mujtaba, C. E. H. Schmelzer, A. Raichur, F. Syrowatka, T. Groth: *Effect of Different Crosslinking Strategies on Physical Properties and Biocompatibility of Freestanding Multilayer Films Made of Alginate and Chitosan*. *Macromol. Biosci.* **19** (2019) 1900181. DOI 10.1002/mabi.201900181

AG Technische Chemie erneuerbarer Energien des Instituts für Chemie

1. Oxidische Materialien für die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion und -entwicklung

Die Kommerzialisierung elektrochemischer Energiewandler (z. B. Brennstoffzellen, Elektrolyseure) wird durch die hohen Kosten der eingesetzten Edelmetall-Elektrokatalysatoren erschwert. Als Alternativen bieten sich Übergangsmetall-Oxide an. Cobaltoxide für Sauerstoffreduktion konnten von uns erstmals durch eine Mikrowellen-unterstützte Feststoffsynthese hergestellt werden. Nickeloxide mit außergewöhnlicher Aktivität und verbesserter Stabilität im Vergleich zu klassischen Katalysatoren wurden durch Hochtemperatursynthese dargestellt (Abb. 1 links) und mittels einer Kombination aus elektrochemischem Rastermikroskop und Ramanmikroskop unter Reaktionsbedingungen umfassend charakterisiert (Abb. 1 rechts).

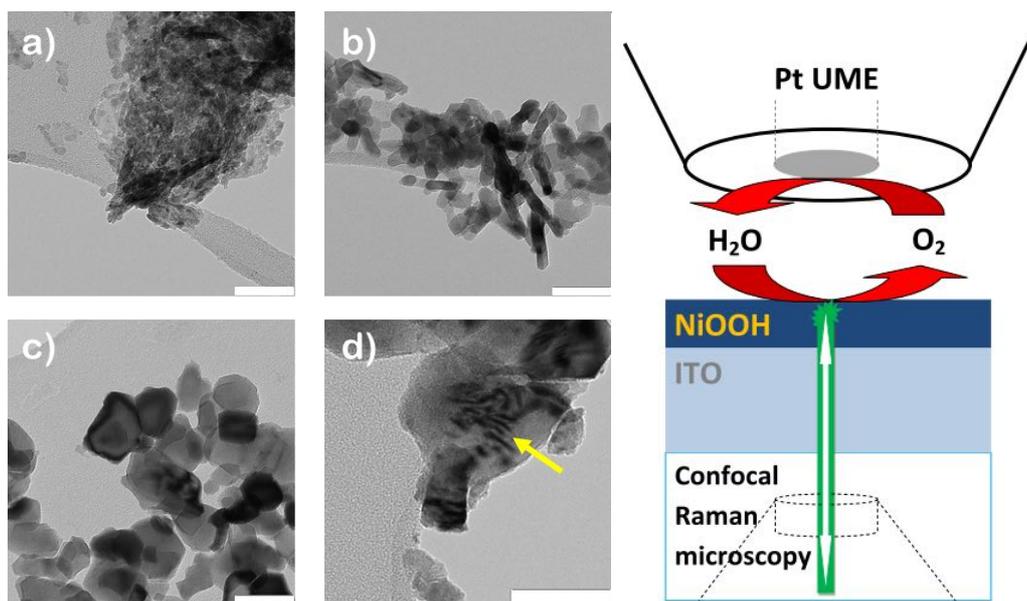


Abb. 1: Links: TEM-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Nickeloxiden: 300 °C (a), 500 °C (b), 700 °C (c) und 900 °C (d); der gelbe Pfeil verdeutlicht Bereiche mit elektronischen Defekten, wie sie durch Ni^{3+} -Ionen verursacht werden können. Der Maßstab entspricht 50 nm (Steimecke et al. 2020). Rechts: Schema eines neuentwickelten Setups zur gleichzeitigen orts aufgelösten Detektion von elektrochemischer Aktivität und Ramanspektrum.

M. Steimecke, G. Seiffarth, C. Schneemann, F. Oehler, S. Förster, M. Bron: **Higher-Valent Nickel Oxides with Improved Oxygen Evolution Activity and Stability in Alkaline Media Prepared by High-Temperature Treatment of $\text{Ni}(\text{OH})_2$** . ACS Catal. **10** (2020) 3595. DOI 10.1021/acscatal.9b04788

A. B. A. A. Nassr, T. Kottakkat, M. Bron: **A simple microwave process for the preparation of cobalt oxide nanoparticles supported on carbon nanotubes for electrocatalytic applications**. J. Sol. State Electrochem. **24** (2020) 131. DOI 10.1007/s10008-019-04477-1

M. Steimecke G. Seiffarth, M. Bron: **In situ characterization of Ni and Ni/Fe thin film electrodes for oxygen evolution in alkaline media by a Raman-coupled scanning electrochemical microscope setup**. Anal. Chem. **89** (2017) 10679. DOI 10.1021/acs.analchem.7b01060

2. Neuartige Elektrodenmaterialien für Vanadium-Redox-Flow-Batterien

Vanadium-Redox-Flow-Batterien sind vielversprechende stationäre elektrochemische Energiespeicher, in denen die Energie in Vanadiumionen-Redoxpaaren gespeichert wird. Für eine verbesserte Umsetzung der Vanadiumionen zur Erhöhung des Wirkungsgrads der Batterien konnten wir neuartige CNT/Ti-Kompositelektroden herstellen (Abb. 1 links). Weiterhin wurden methodische Weiterentwicklungen zur besseren Aufklärung der elektrochemischen Prozesse mittels des elektrochemischen Rastermikroskops erzielt (Abb. 1 rechts).

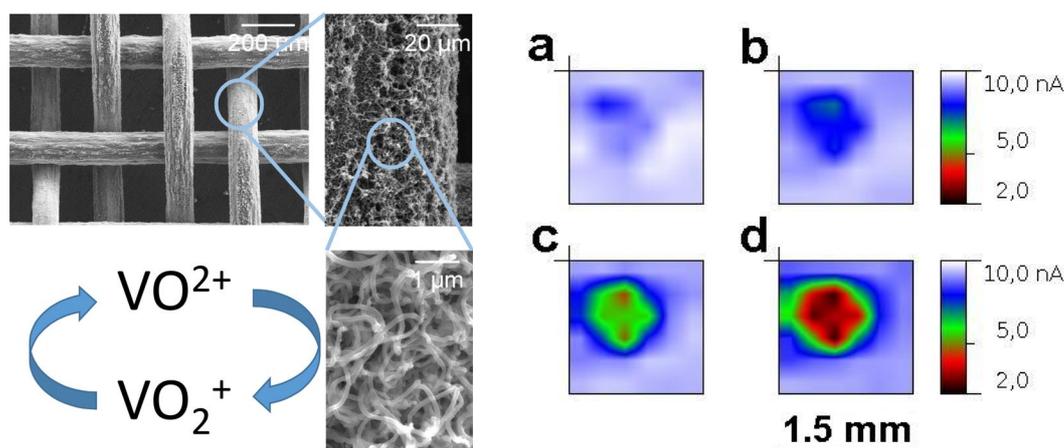


Abb. 1: Links: REM-Aufnahmen von Carbon Nanotubes, die auf einem Ti-Netz gewachsen wurden, in unterschiedlichen Vergrößerungen (Lu et al. 2020). Rechts: Modellexperiment zur Visualisierung der katalytischen Aktivität eines 1 mm Kohlenstoff-Spots für die V^{IV}/V^{V} -Reaktion, durchgeführt mit einem elektrochemischen Rastermikroskop. Sinkender Strom an der Mikroelektrode zeigt steigenden Verbrauch der Vanadiumspezies durch das Substrat an (Steimecke et al. 2016).

Teile dieser Untersuchungen wurden im Rahmen des **BMBF-Projektes 03EK3053B** durchgeführt.

Siehe **IZM-Jahresbericht 2018**

X. Lu, F. Li, M. Steimecke, M. Tariq, M. Hartmann, M. Bron: **Titanium as a Substrate for Three-Dimensional Hybrid Electrodes for Vanadium Redox Flow Battery Applications**. *ChemElectroChem* **7** (2020) 737. DOI 10.1002/celc.201901896

S. Rümmler, M. Steimecke, S. Schimpf, M. Hartmann, S. Förster, M. Bron: **Highly Graphitic, Mesoporous Carbon Materials as Electrocatalysts for Vanadium Redox Reactions in All-Vanadium Redox-Flow Batteries**. *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018) A2510. DOI 10.1149/2.1251810jes

M. Steimecke, S. Rümmler, M. Kühnert, M. Bron: **A linear sweep voltammetric procedure applied to scanning electrochemical microscopy for the characterization of carbon materials towards the vanadium(IV)/(V)-redox system**. *ChemElectroChem*, **3** (2016) 318. DOI 10.1002/celc.201500386

AG Makromolekulare Chemie des Instituts für Chemie

1. Biologisch abbaubare Partikel über Einkapsulierungsmethoden: Emulsions-/Evaporationsverfahren und 3D-Printing

Um Kapseln möglichst schonend und mit biologisch abbaubaren Polymeren herstellen zu können wurden 3D-Druck-Techniken und konventionelle Verkapselungsmethoden untersucht. Kritisch ist hier die Entwicklung von flüssigen Polymeren als Wandmaterial, die in Folge einem 3D-Printprozess unterworfen werden können. Die Möglichkeit Schichten konsekutiv über verschiedene Druckeinlässe aufzubauen wurde unter Verwendung eines Multikomponenten-3D-Druckers erreicht. Hintergrund ist der stetig wachsende Markt und die zunehmend billigeren Drucktechnologien, die eine gestiegene Anwendungsbreite solcher Druckverfahren auch im Verkapselungsbereich sowie für pharmazeutische Anwendungen sinnvoll erscheinen lassen. Mit Hilfe beider Techniken konnten Multi-Komponenten-Materialien entwickelt werden, basierend auf kleine Kern-Hülle-Kapseln, die in einem Zweistufenprozess 3D-gedruckt werden, mit Größen bis einige 100 Mikrometer.

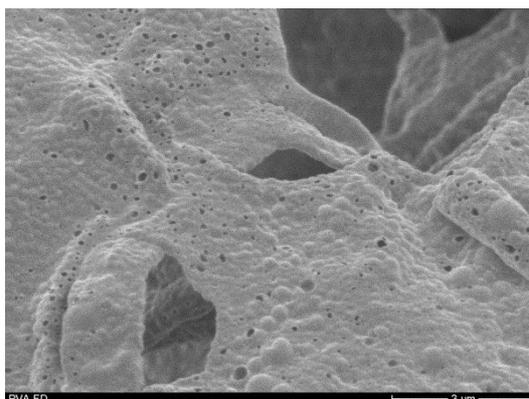


Abb. 1: Gefriergetrocknete PLLA Kapseln mit einer PVA-Matrix umhüllt

Siehe Jahresbericht Nanotechnikum Weinberg 2018.

H. Rupp, D. Döhler, P. Hilgeroth, N. Mahmood, M. Beiner, W. H. Binder: **3D Printing of Supramolecular Polymers: Impact of Nanoparticles and Phase Separation on Printability**. *Macromol. Rapid Com.* **40** (2019) 1900467. DOI 10.1002/marc.201900467

D. Döhler, J. Kang, C. B. Cooper, J. B. H. Tok, H. Rupp, W. H. Binder, Z. Bao: **Tuning the Self-Healing Response of Poly(dimethylsiloxane)-based Elastomers**. *ACS Appl. Polymer Mater.* **2** (2020) 4127. DOI 10.1021/acsp.0c00755

H. Rupp, W. H. Binder: **3D-printing of core-shell capsule composites for post-reactive and damage sensing applications**. *Adv. Mater. Technol.* **5** (2020) 2000509. DOI: 10.1002/admt.202000509

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

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 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.

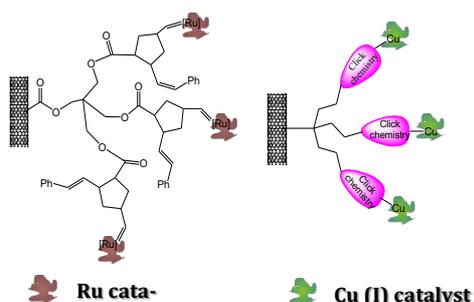


Fig. 1: Immobilization of different catalysts onto the surface of nanofillers.

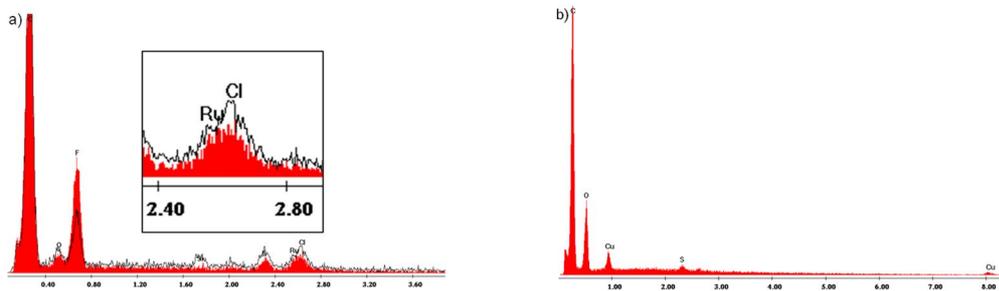


Fig. 2: EDX spectrum of Ru catalysts immobilized on CNTs (a), and Cu catalysts immobilized on graphene oxide (b).

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des **EU-IASS** (European Union Seventh Framework Programme (FP7/20072013), grant agreement no. 313978) **sowie des DFG-Projektes im Rahmen des SPP 1568** durchgeführt.

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

A. S. Nia, S. Rana, D. Döhler, X. Noifalisse, A. Belfiore, W. Binder: Chem. Commun. **50** (2014) 15374.

A. S. Nia, S. Rana, D. Döhler, F. Jirsa, A. Meister, L. Guadagno, E. Koslowski, M. Bron, W. H. Binder: Chem. **20** (2015) 10763.

AG Festkörperchemie des Instituts für Chemie

1. Morphologische Untersuchungen an P(VDF-HFP)/BaTiO₃-Komposit-Filmkondensatoren

Durch Einbau oxidischer Ferroelektrika wie BaTiO₃ lassen sich die Materialeigenschaften polymerer Dünnschichtkondensatoren auf Basis hochfluorierter Polymere erheblich verbessern. Neben Kenngrößen wie Energie- und Leistungsdichte ist die Selbstentladungszeit dabei von entscheidender Wichtigkeit. Voraussetzung einer langsamen Selbstentladung ist die geringe elektrische Leitfähigkeit der Probe, für die eine homogene Verteilung der Oxidpartikel unter Vermeidung von Perkolationspfaden entscheidend ist. Die Einbettung der Oxidteilchen läßt sich über das Syntheseverfahren der Oxidkomponente und Details des Herstellungsverfahrens der Filme (u.a. Dispergieren, Rakeln, Trocknung) steuern. Die morphologische Untersuchung der Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie erfolgten an Querschnitten, die mittels Focused Ion Beam (FIB) gewonnen wurden. Die Ergebnisse gaben entscheidende Impulse für die Optimierung der einzelnen Prozessschritte, wodurch eine massive Reduzierung der Leitfähigkeit erzielt werden konnte.

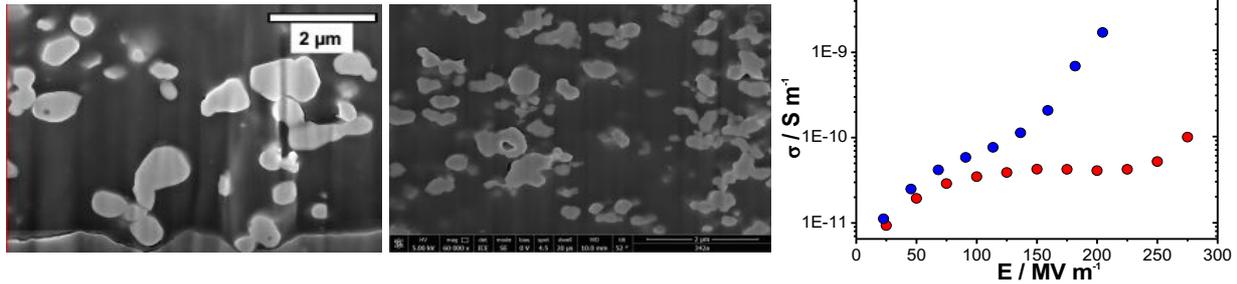


Abb. 1: REM-Aufnahme zweier BaTiO₃/P(VDF-HFP)-Kompositfilme (links). Effektive elektrische Leitfähigkeiten der entsprechenden Kondensatoren in Abhängigkeit des elektrischen Feldes (rechts).

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des „ECES“ – **Effiziente Energiespeicherung auf neuartigen K-Cap Kondensatoren** durchgeführt.

Siehe **Jahresberichte Nanotechnikum Weinberg 2016/2017**

J. Glenneberg, M. Zenkner, G. Wagner, S. Lemm, C. Ehrhardt, W. Münchgesang, A. Buchsteiner, M. Diestelhorst, H. Beige, S. G. Ebbinghaus, H. S. Leipner: RSC Adv. **4** (2014) 61268.

T. Band, T. Mälzer, S. Wickert, H. S. Leipner, S. G. Ebbinghaus, K. Dörr, M. Diestelhorst: **Three different mechanisms of self-discharge behavior in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) for dielectric energy storage**. J. Phys. En. **1** (2019) 025001. DOI 10.1088/2515-7655/ab0c50jac

2. Herstellung epitaktischer, multiferroischer CoFe₂O₄/BaTiO₃-Filme über Rotationsbeschichtung

Zur Herstellung epitaktischer Heteroschichten wird häufig die gepulste Laserabscheidung (PLD) eingesetzt. Da dieses Verfahren apparativ anspruchsvoll ist, sich nur für vergleichsweise kleiner Flächen eignet und sehr dünne Schichten ergibt, stellt das naßchemische Verfahren der Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) eine interessante Alternative dar, die allerdings häufig nur zu polykristallinen Schichten führt.

Unter Nutzung des sehr einfachen Lösungsmittelsgemisches DMF/HOAc gelang uns nach Trocknung und Kalzination die Herstellung multiferroischer BaTiO₃/CoFe₂O₄- (BTO/CFO) Schichten unterschiedlicher Stapelfolgen. Ein einzelner Beschichtungsschritt resultiert in einer Schicht von 25 – 30 nm Dicke. Durch mehrfache Wiederholung wurden Schichten von rund 200 nm pro Komponente erzielt. Bereits bei Verwendung Pt-beschichteter Silizium-Wafern fanden sich stark texturierte Filme. Auf einkristallinen SrTiO₃-(STO)-Substraten konnten epitaktische Filme gewachsen werden. Rocking-Curve Röntgendiffraktionsmessungen (ω -Scans) und Reciprocal Space Maps (RSM) belegen die kristallographische Orientierung STO(001)[100]||BTO(001)[100]||CFO(001)[100]. Erstaunlicherweise bleibt diese epitaktische Beziehung über die gesamte Schichtdicke von über 400 nm und über zwei Grenzflächen (STO/BTO und BTO/CFO) erhalten und die Filme zeigen nur geringe Oberflächenrauigkeiten.

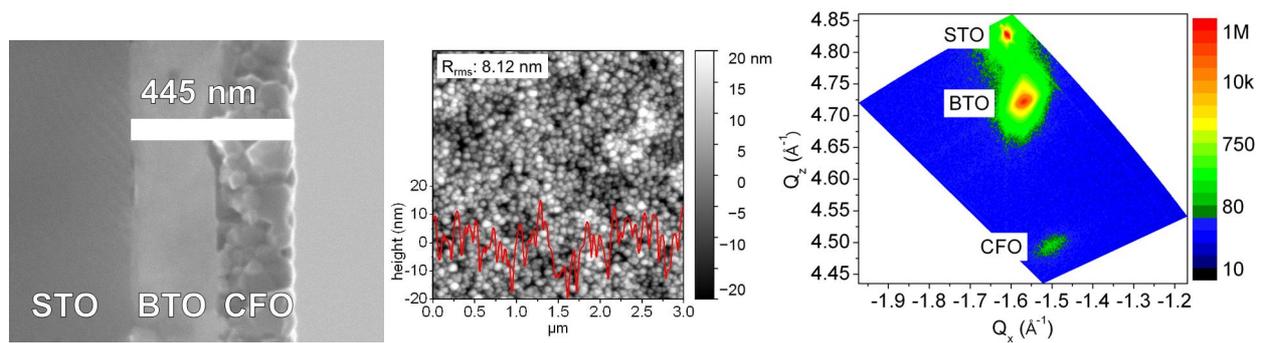


Abb. 1: REM-Querschnittsaufnahme eines BaTiO₃/CoFe₂O₄ Kompositfilms auf einkristallinem SrTiO₃ (links). AFM-Untersuchung der Oberflächenrauigkeit (mitte) und Reciprocal Space Map (RSM) in der Umgebung des -103-Gitterpunktes (rechts).

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des **SFB 762 „Funktionalität oxidischer Grenzflächen“ (INST271/240-2)** durchgeführt.

Siehe **Jahresberichte Nanotechnikum Weinberg 2016/2017 und 2018**

T. Walther, N. Quandt, R. Köferstein, R. Roth, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus: **BaTiO₃-CoFe₂O₄-BaTiO₃ trilayer composite thin films prepared by chemical solution deposition**. J. Eur. Ceram. Soc. **36** (2016) 559. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.009

N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus: **Spin-Coating and Characterization of Multiferroic MFe₂O₄ (M = Co, Ni)/BaTiO₃ Bilayers**. J. Sol. State Chem. **233** (2016) 82. DOI 10.1016/j.jssc.2015.10.010

N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, S. G. Ebbinghaus. **Anisotropic crystallite growth and magnetic properties of MFe₂O₄ (M = Co, Mg, Cu) thin films prepared by spin-coating of N,N-dimethylformamide/acetic acid-solutions**. Thin Sol. Films **636** (2017) 573. DOI 10.1016/j.tsf.2017.06.012

N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, L. Bergmann, K. Dörr, S. G. Ebbinghaus: **Spin-coating of epitaxial BaTiO₃/CoFe₂O₄ thin films on single crystalline (001)-SrTiO₃**. Mater. Chem. Phys. **229** (2019) 453. DOI 10.1016/j.matchemphys.2019.03.012

AG Mikrostrukturbasiertes Materialdesign (μMD)

1. Hochbrechende, optisch resonante TiO₂-Strukturen in Anordnungen mit korrelierter Unordnung durch Kolloiddeposition

Zur Herstellung von Strukturen mit korrelierter Unordnung wurde ein kolloid-basiertes Verfahren entwickelt, welches auf geschickter Manipulation der Partikel-Partikel- und Partikel-Substratwechselwirkungen basiert. Für eine Weiterentwicklung des Verfahrens wurden diese Strukturen als Template verwendet, um Mie-Resonatoren herzustellen. Die abgeschiedenen Kolloide (PMMA) dienen hier als Ätzmaske in einem am IZM entwickelten *reaktiven Ionen-Ätzprozess*. Durch das Zusammenspiel von Mie-Resonatoren in einer Anordnung mit korrelierter Unordnung ergeben sich nun interessante optische Eigenschaften der strukturierten Proben. Die gezeigten Ergebnisse stellen wichtige Schritte in Richtung Anwendungen solcher Strukturen als Lichtmanagementstrukturen dar, was detaillierte Kenntnisse der Streueigenschaften voraussetzt.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des **DFG Schwerpunktprogramms SPP 1839** durchgeführt.

Siehe **IZM-Jahresbericht 2018**

P. M. Piechulla, L. Muehlenbein, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass, C. Rockstuhl, A. Sprafke: **Fabrication of nearly-hyperuniform substrates by tailored disorder for photonic applications**. *Adv. Opt. Mater.* **6** (2018) 1701272. DOI 0.1002/adom.201701272

S. Nanz, A. Abass, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn, C. Rockstuhl: **Strategy for tailoring the size distribution of nanospheres to optimize rough backreflectors of solar cells**. *Opt. Expr.* **26** (2018) A111. DOI 10.1364/OE.26.00A111

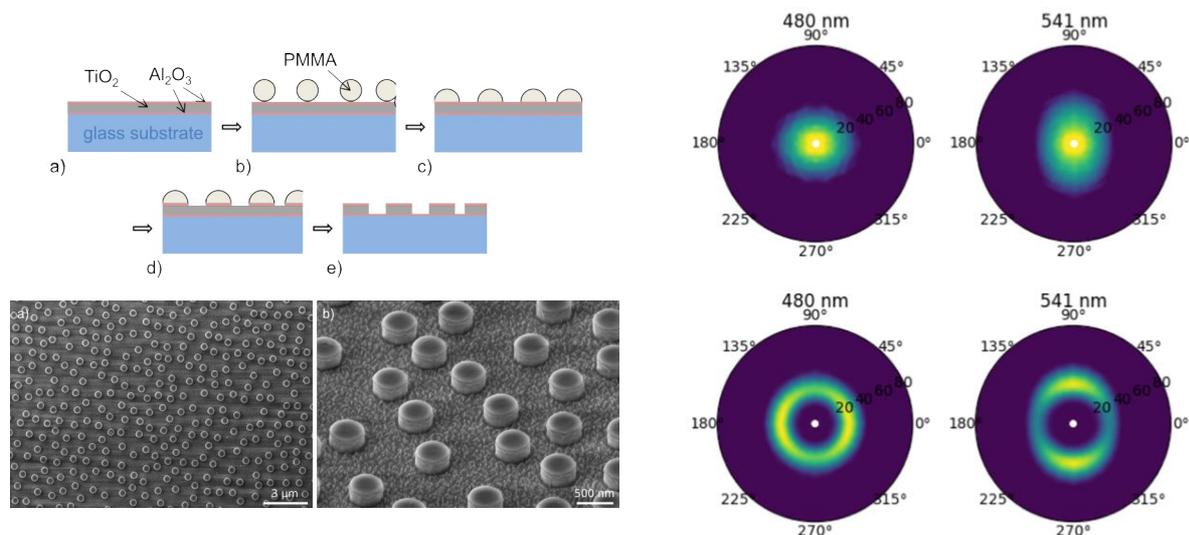


Abb. 1: Prozessschema bei der Herstellung hochbrechender TiO_2 Mie-Resonatorscheibchen (*links oben*). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der hergestellten Mie-Resonatoren (*links unten*). Vorwärtsstreuung an unkorrelierten (oben) und korrelierten, ungeordneten Strukturen (unten) bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Die Winkelkoordinate stellt die E-Feldrichtung des einfallenden Lichts dar, die radiale Koordinate den Streuwinkel von 0° bis 90° (*rechts*).

2. Beschichtungs- und REM-Untersuchung von Titan-Komposit-Materialien für Bipolarplatten für die Wasserelektrolyse

In Kooperation mit der Firma Eisenhuth und dem Fraunhofer IMWS wurde ein hochgefühlt, leitfähiges Titan-Komposit-Material entwickelt und hinsichtlich der Anwendung als Bipolarplatten in *Proton Exchange Membrane*-(PEM)-Elektrolyseuren analysiert. Mittels Rasterelektronenmikroskopie am IZM konnte die Mikrostruktur des Komposits analysiert werden. Zudem wurde eine Beschichtungsroutine an der PECS (Precision ion polishing system) am IZM zur Sputterabscheidung von Titan als Korrosionsschutz entwickelt. Weitere Untersuchungen zeigen das Potential des Ti-Komposit als kostengünstige Alternative zu Voll-Metall-Bipolarplatten in PEM-Elektrolyseuren. Das Material könnte damit einen wichtigen Beitrag zur Kostenreduzierung von Elektrolyseuren für eine nachhaltige Wasserstoffherstellung leisten.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des **BMW-ZIM-Projekts 16KN045250** durchgeführt.

IQ Innovationspreis Halle 2020 für die Innovation „Bipolarplatten aus Ti-Komposit für die Wasserstoff-Elektrolyse“

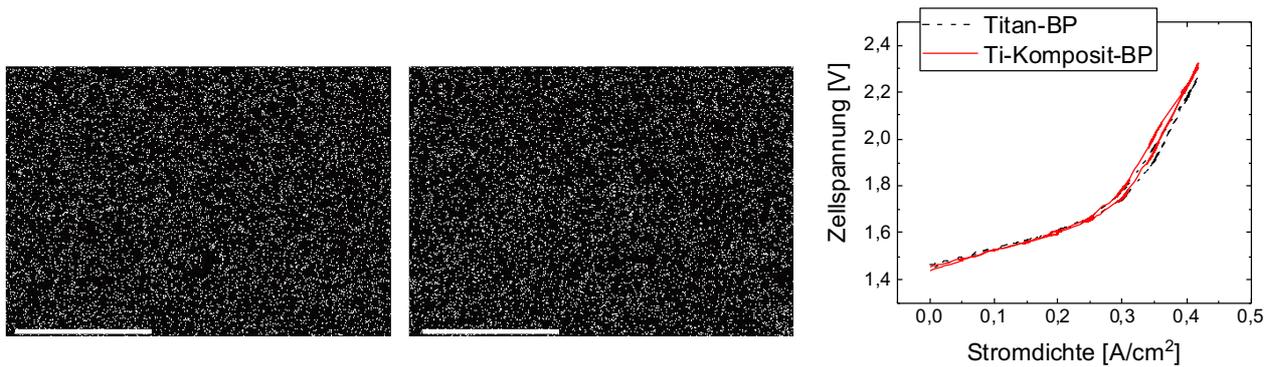


Abb. 1: ESEM-Aufnahme einer Ti-Komposit-Probe. Dargestellt ist derselbe Bildausschnitt, links mit einem Sekundär-Elektronen-Detektor, rechts mit einem Rückstreuelektronen-Detektor aufgenommen (*links*). Strom-Spannungskennlinie einer PEM-Elektrolyse-Zelle, vermessen jeweils mit Bipolarplatten aus Titan bzw. Ti-Komposit. Das Ergebnis zeigt, dass das Komposit im Labor-Elektrolysetest die gleichen Zelleistungen wie Referenz-Bipolarplatten aus Titan aufweisen (*rechts*).

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 Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen Halle, sowie mit einigen Industriepartnern entstanden sind.

Erzeugung großflächiger periodischer Nanostrukturen für die Plasmonik

Marcel Below¹, Bodo Fuhrmann², Stephan Krause³, Paul Miclea³, Carsten Reinhardt⁴, Jörg Schilling¹

¹Fachgruppe Nichtlineare Nanophotonik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle.

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

³Fachgruppe Light to Silicon, Centre for Innovation Competence SiLi-nano®, 06120 Halle.

⁴Fachgruppe Nanophotonics, Hochschule Bremen, 28199 Bremen.

Motivation: Erzeugung großer Flächen mit geordneten metallischen Objekten im Nanometermaßstab als Basis für Experimente aus den Bereichen Plasmonik, Photonik und für Oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS).

Um perfekt periodisch geordnete Nanostrukturen über Flächen im cm^2 -Maßstab zu erzeugen, kann die Interferenzlithographie als strukturgebendes Verfahren eingesetzt werden. Dazu wurde in unserem Fall per spincoating ein Negativ-Photolack auf das Glassubstrat aufgebracht, das dann nachfolgend in einem 2-Spiegel-Lloyds-Aufbau fixiert wurde. Durch die gezielte Beleuchtung mit einem breiten UV-Laserstrahl kommt es zur 3-Strahlinterferenz auf dem Substrat (direkter und die 2 reflektierten Strahlen von den Spiegeln). Durch Überbelichtung und nachfolgende Entwicklung entsteht ein perfekt geordnetes hexagonales Lochmuster mit einer Periode von 450nm im Lack.

Der so strukturierte Lack diente als Maske für die 50nm Au-Beschichtung am Elektronenstrahlverdampfer und den nachfolgenden Lift-Off. Ergebnis ist eine 2,4 cm x 2,4 cm große Fläche mit hexagonal geordneten elliptischen Au-Inseln. Die große Halbachse einer Elliptischen Insel beträgt dabei ca. 125nm, während die kleine Halbachse nur ca. 65nm misst.

Optische Transmissionsmessungen an dieser nanostrukturierten Oberfläche zeigten eine deutliche Polarisationsabhängigkeit. Für P-Polarisation (Polarisation parallel zur langen Ellipsenachse) wird ein klarer Transmissions-einbruch um 90 % bei $\lambda = 970$ nm beobachtet, während für S-Polarisation (Polarisation senkrecht dazu) der Einbruch zu 710nm verschoben erscheint. Für eine Polarisationsorientierung diagonal zu beiden Halbachsen (45°-Pol) treten beide

Einbrüche auf. (Siehe Abb. 2). Die Einbrüche ergeben sich durch Kopplung der spektral breiten Plasmonenresonanz der elliptischen Einzelpartikel mit der scharfen Gitterresonanz.

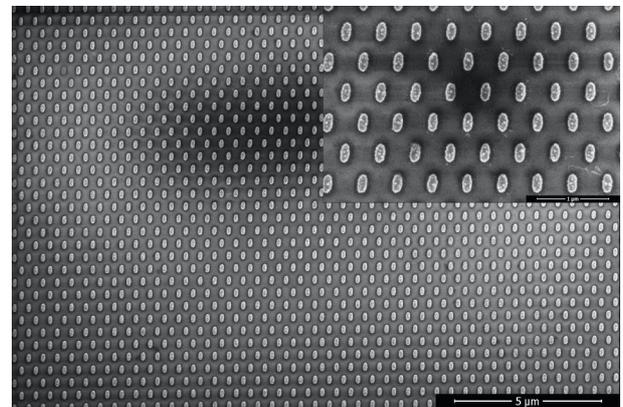


Abb. 1: SEM-Aufnahme: Hexagonal geordnete elliptische Au-Inseln (Maßstab = 5 μm). Inset: Ausschnitt (Maßstab = 1 μm).

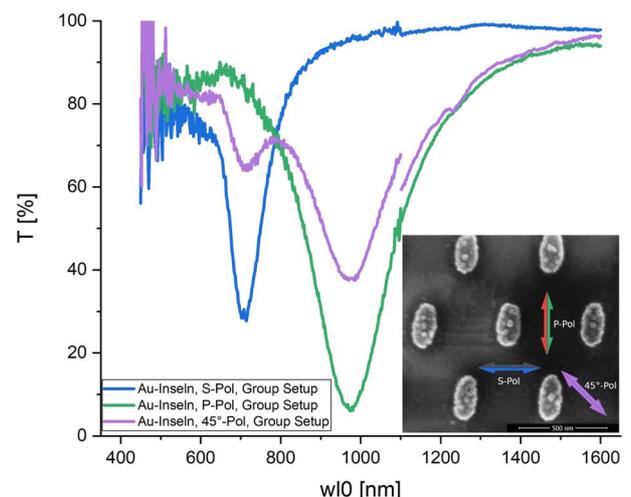


Abb. 2: Graph: Transmission durch Au-Inseln auf Glas-substrat bei senkrechtem Einfall. Verschiedene Polarisationsrichtungen entlang der großen (P-Pol) oder kleinen (S-Pol) Halbachse der elliptischen Au-Inseln oder diagonal (45°-Pol). Inset: SEM-Aufnahme der Goldinseln (Maßstab = 500 nm)

Die Abhängigkeit der Plasmonenresonanz bei ellipthischen Partikeln von der Polarisation (Polarisation entlang der langen Achse=Resonanz rotverschoben, Polarisation entlang der kurzen Achse = Blauverschiebung) überträgt sich dabei auch auf die Gitterresonanz. Auch aus Symmetriegründen ist eine Resonanzaufspaltung zu erwarten, da die elliptische Partikelform die Gesamtsymmetrie der Anordnung von hexagonal zu 2D-tetragonal reduziert.

Um möglichst scharfe Resonanzen mit hohem Q-Faktor zu erzeugen, ist u.a. auch die Reduktion der Rauigkeit der Goldpartikel nötig. Dies kann durch Aufschmelzen und nachfolgendes Erstarren erreicht werden. Hierzu wurde ein Stück Polydimethylsiloxan (PDMS) auf die Au-Inseln gelegt (Dicke 0,5-1,0 mm) und nachfolgend mit einem Pikosekunden-Laser ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) durch das PDMS auf die Au-Inseln geschossen. Dabei rasterte der Laser mit einem Tophead-Intensitätsprofil eine Fläche von ca. $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ab. Die Pikosekundenpulse werden in den ellipthischen Goldinseln absorbiert und das Gold schmilzt aufgrund der hohen deponierten Energie sofort auf. Dabei kommt es zur Kontraktion der Inseln aufgrund der Oberflächenspannung im flüssigen Zustand und Goldkugeln entstehen. Zusätzlich ergibt sich durch die Kontraktion ein Impuls, der zum Abspringen der Goldkugeln vom Glassubstrat führt, so dass diese sich auf dem benachbarten PDMS ablagern. Ergebnis ist ein $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ -Feld von hexagonal angeordneten perfekten nanoskopischen Au-Kugeln ($r \approx 55 \text{ nm}$), die zur Hälfte im PDMS eingesunken sind. Durch die Oberflächenspannung kommt es neben der Formänderung auch zu einer massiven Reduzierung der Oberflächenrauigkeit (Vgl. Abb. 1 & Abb. 3). Die hexagonale Periode von 450 nm blieb erhalten (Siehe Abb. 3).

Bei der Transmissionsmessung zeigte sich nun unabhängig von der Polarisation nur ein einzelner noch deutlich schärferer Einbruch bei ca. 650 nm (Siehe Abb. 4), da durch die Kugelform nun die hohe hexagonale Symmetrie des Gitters voll zum tragen kommt - die Resonanz ist nun entartet. Die Zunahme des Q-faktors der Resonanz ist mit der Glättung der Partikeloberfläche und den damit reduzierten Streuverlusten verbunden. Die Reduktion der Partikelausdehnung im Fall der Kugeln erklärt zudem die weitere Blauverschiebung der Resonanz.

Die besondere Felderhöhung an der Oberfläche der Goldpartikel im Falle der Resonanz ist z.B. von besonderem Interesse für SERS, während die spektrale Schärfe der Resonanzen in der Sensorik zur empfindlichen Detektion von Brechzahlveränderungen genutzt werden könnte. Dabei würde sich die Empfindlichkeit aufgrund der großen Flächen im Vergleich zu [1] deutlich erhöhen.

[1] A. I. Kuznetsov, C. Reinhardt, et al. : ACS Nano 5 (2011) 4843 .

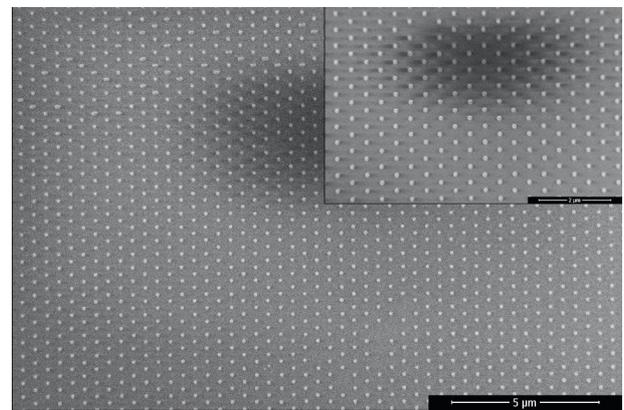


Abb. 3: SEM-Aufnahme: Hexagonal geordnete Au-Kugeln auf PDMS (Maßstab=5µm). Inset: Ausschnitt (Maßstab=2µm).

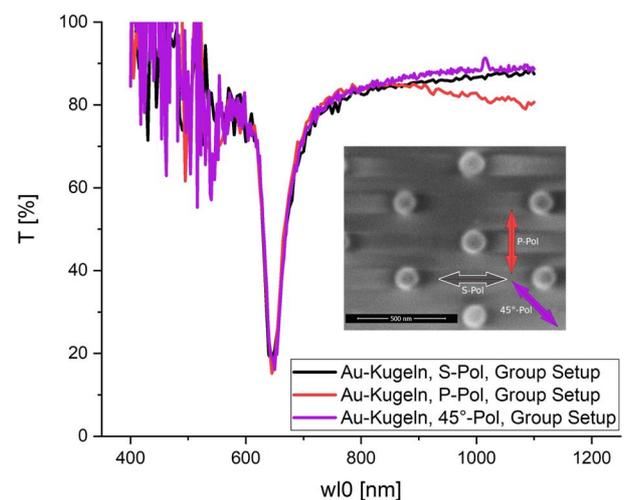


Abb. 4: Graph: Transmission durch Au-Kugeln auf PDMS bei senkrechtem Einfall. Verschiedene Polarisationsrichtungen (P-Pol, S-Pol & 45°-Pol). Inset: SEM-Aufnahme der Goldkugeln (Maßstab = 500 nm) mit farbigen Doppelpfeilen (Farben entsprechen Verläufen im Graph), deren Orientierung die Polarisationsrichtungen anzeigen.

Hyaluronan-Chondroitin sulfate redox-sensitive hydrogel for 3D-bioprinting

Sophie Bendix¹, Thomas Groth^{1,2}

¹Biomedical Materials Group, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099 Halle

²Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin Luther University Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

3D bioprinting is a promising strategy for individual tissue repair and regeneration. Hydrogels can be printed to fit the specific dimensions of a defect. The key factor in 3D bioprinting is the bi-ink, which needs to mimic the environment of the human body. Redox-sensitive systems promise to be a noncytotoxic, fast and adjustable crosslinking strategy for 3D bioprinting. By using natural based polymers, like polysaccharides, the produced scaffolds can be cytocompatible and degradable.

The hydrogel is made from modified glycosaminoglycans (GAGs). The modification of glycosaminoglycans follows the protocol of Köwitsch et al¹. By using a disulfide containing crosslinker and reducing this disulfide bonds, thiolated GAGs were obtained which was confirmed by proton nuclear magnetic resonance and UV-Vis-spectroscopy (Ellman's reagent assay).

Figure 1 shows the ¹H-NMR spectra of native and thiolated glycosaminoglycans. The signals at 2.5 and 3.1 ppm represent the thiolated compounds, which confirms their presence in the GAG's.

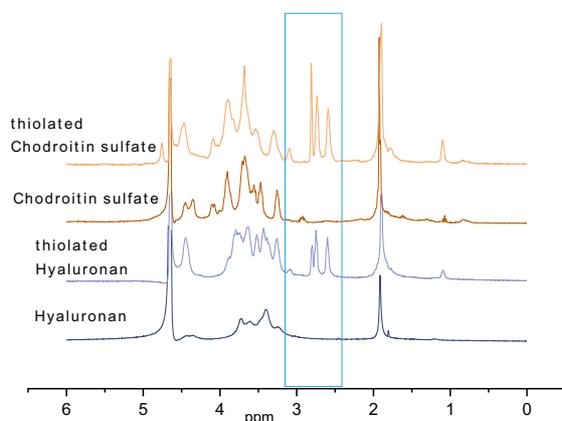


Fig. 1: ¹H NMR spectrum (0-6 ppm) hyaluronan, thiolated hyaluronan, thiolated chondroitin sulfate and chondroitin sulfate

The results of Ellman's assay are shown in **Figure 2**. The amount of disulfide containing cross-linker in relation to the carboxy groups of GAG's was chosen as 1:4. However, the achieved thiolation degrees of the products is for CS between 22.02 and 33.55 % and for HA between 14.53 and 25.09 %.

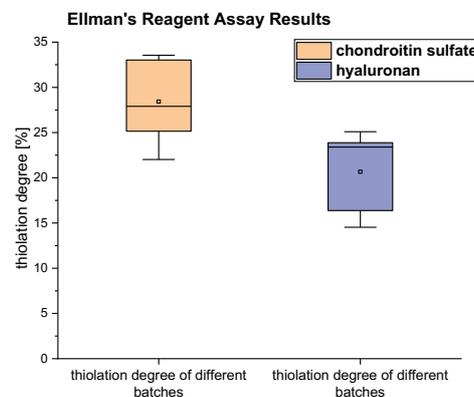


Fig. 2: Ellman's reagent assay Results; thiolation degree of thiolated CS (n = 7) and thiolated HA (n = 7)

Hydrogel mixtures different ratios were prepared by dissolving different concentration of thiolated CS and HA in a sodium phosphate buffer (PB) with pH 8. For enhancing the crosslinking reaction and increasing the stiffness of the gel, tyramine and horseradish peroxidase (HRP) were added to PB². First the powder of thiolated HA (tHA) and CS (tCS) was dissolved in the PB with tyramine, then PB with HRP was added. In **Figure 3** the rheology results are displayed. The results show how the tyramine-HRP-concentration influences the stiffness and the gelation time of the gel. Using more tyramine enhances the stiffness and reduces the gelation time. Changing the concentration of HRP has no notable effect, but without HRP the gel is significantly softer.

The osmolarity of PB was measured with an osmometer. It displayed a high osmolarity of more than 1076 mOsmol. To achieve gels with physiological conditions, the pH of the synthesis product was adjusted to pH 7. However it was necessary to look for a solution medium with physiological osmolarity.

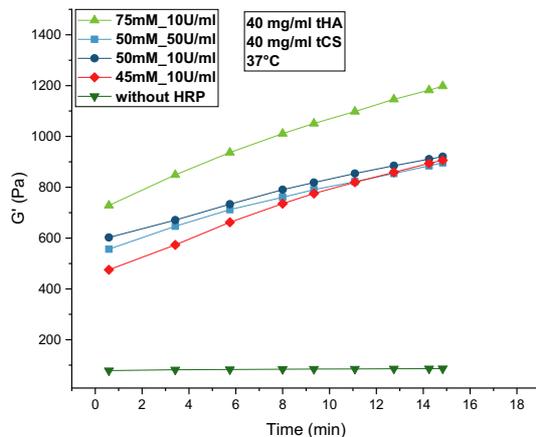


Fig. 3: Rheology measurements of gels with a mixture of 1:1 THA:tCS. The concentration of tyramine and HRP in the gel was varied. The time of measurement was determined to 15 minutes.

In **Figure 4** gels of different pH value are shown. Phenol red was used as an indicator for the optical pH-estimation. The color of pH adjusted buffers was compared with the color of the gels. As a result of this experiment, the gels made from GAGs with Tyramine dissolved in PB with pH 7.4 and HRP solved in PBS with pH 8.2.

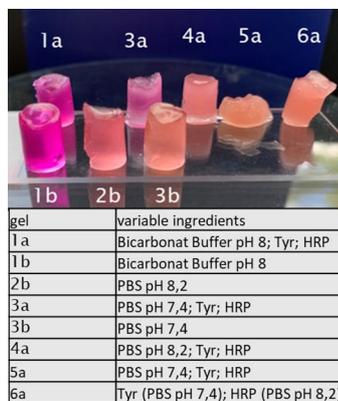


Fig. 4: Gels prepared with different with variable ingredients. All gels are made with 40 + 40 mg/ml THA + tCS and 20 μ l phenol red. All gels with tyramine (Tyr) and HRP are made with a concentration of 0,075 mol/l Tyr and 20 U/ml HRP. 1-3 gelled overnight. 4-6 gelled for 4 h.

To proof the crosslinking of thiol by formation of disulfide bonds, Raman spectroscopy was used. **Figure 5** shows the result. The disulfide bound peak is located at 500 cm^{-1} . In each gel this peak can be

shown, even in the spectrum of thiolated chondroitin sulfate.

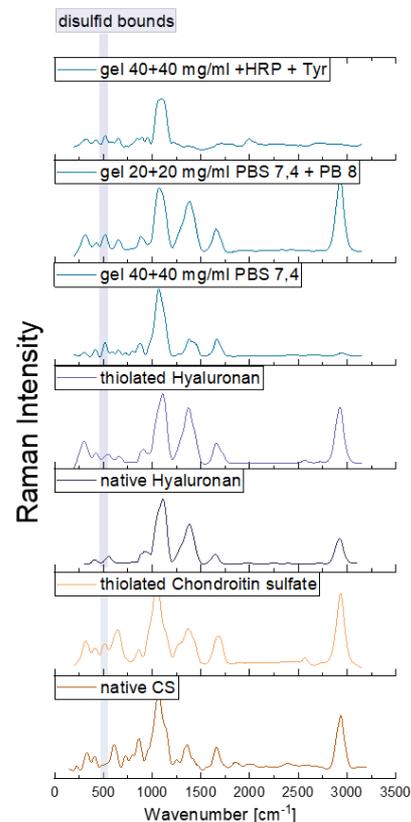


Fig. 5: Raman spectra ($200\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$) of chondroitin sulfate, thiolated chondroitin sulfate, hyaluronan, thiolated hyaluronan and different gels

In conclusion the thiolation of GAGs result in a thiolation degree between 14.53 - 33.55 %. Hydrogels made from thiolated GAGs with HRP and tyramine for the cross-linking process show a much higher stiffness and faster gelation time than hydrogels without these additives. The highest stiffness and fastest gelation time is shown in gels with high concentrations of tyramine and low concentrations of HRP. This hydrogel system is a promising candidate for a noncytotoxic, and fast crosslinkable bioinks for 3D bioprinting.

- [1] Köwitsch, A. et al. Carbohydr. Polym. **114** (2014) 344.
- [2] Moriyama, K., Minamihata, K., Wakabayashi, R., Goto, M. & Kamiya, N. Chem. Commun. **50** (2014) 5895.

PNIPAm-modified cellulose sulfate derivatives as polyanion for thermoresponsive polyelectrolyte multilayers as bioactive substrate for cell sheet engineering

Falko Doberenz¹, Kui Zeng², Kai Zhang², Thomas Groth^{1,3}

¹ Biomedical Materials Group, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099 Halle

² Wood Technology and Wood Chemistry, University of Göttingen, Büsngenweg 4, D-37077 Göttingen, Germany

³ Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin Luther University Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

The cultivation of cells is essential for the proliferation of specific cell types as predominant cell source for tissue engineering and regenerative medicine. Most cell types rely on surface adhesion, making a cell harvesting process necessary to utilize these cells in biomedical applications. Proteolytic enzymatic digestion and chemically mediated chelation of divalent cations is conventionally used to harvest cells from cell culture flasks. However, this unspecific, enzymatic process can potentially lead to cell impediment and loss of extracellular matrix and cell-to-cell contacts. During the last decades, surface modifications based on Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) have become popular in research^[1]. PNIPAm is a thermoresponsive polymer with lower critical solution temperature (LCST) at 32°C. This allows cell adhesion on PNIPAm-modified surfaces at 37°C and subsequent cell detachment, by simply cooling these surfaces below 32°C, due to the conformation change of PNIPAm chains and following surface hydration^[2].

Okano et al. introduced PNIPAm-modified surfaces fabricated by polymerization and covalently bonding of NIPAm onto polystyrene dishes using electron beam irradiation^[3]. This process is expensive and requires specific machinery. The Layer-by-Layer (LbL) method, based on the deposition of oppositely charged polyelectrolytes (PEL) onto charged substrates, is a simple and low-cost alternative to fabricate surface coatings^[4]. Here PNIPAm-modified cellulose sulfate derivatives (PCS), applicable as polyanion in the LbL technique, have been synthesized

(PCS). The aim of this study is to develop a thermoresponsive multilayer system for the controlled detachment of cell sheets. Different cellulose sulfates with (PCS) and without (CS) PNIPAm are used, which are listed in table 1.

Sample name	Degree of Sulfation	Degree of substitution PNIPAm
CS 2	1.0	–
PCS 1	0.5	0.1
PCS 2	0.9	0.1

Tab. 1: Overview showing cellulose sulfate derivatives prepared by project partners (Kui Zeng, University Göttingen) and used as polyanion in PEM systems. CS 2 has no PNIPAm side chain, being used as control only. PCS 1 and PCS 2 differ in sulfation degree, having similar degree of substitution of PNIPAm.

As polycation, commercially available poly-(L)-lysine (PLL) and synthesized quarternized chitosan (QCHI) have been used. The strong polycation Polyethyleneimine (PEI) is used as first anchoring layer. The layers 2-5 are alternatively composed of CS and PLL/QCHI as non-functional basal layer, while the layers 6-10 are functional and consist of alternating layers of PCS and PLL/QCHI, with PCS always being the 10th layer. The study focuses on the physical characterization of the formed polyelectrolyte multilayer (PEM) systems.

Studies of the PEM components to measure their zeta potential were performed, to assess the charge density of PEL (**figure 1**).

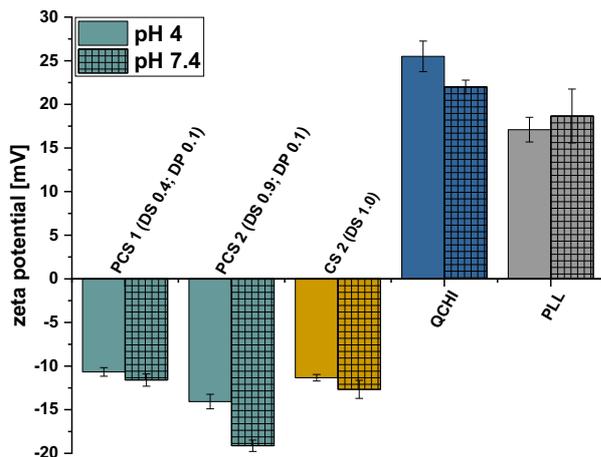


Fig. 1: Zeta potential measurements of PEL at pH 4 and physiological pH 7.4. Negative potential for cellulose derivatives, only PCS 2 showing higher charge density than other CS derivatives. PLL showing lower, but more pH independent positive charge than QCHI.

Charge density is an important factor for PEM growth because it is a quantitative measure for the interaction between polyanions and polycations. Based on the depicted results, the chosen PEL should be able to form multilayers at pH 4. Only small changes in the zeta potential at pH 7.4 indicate that the multilayers should be stable under physiological conditions.

The PEM thickness was determined with ellipsometry measurements, which can be found in **figure 2**.

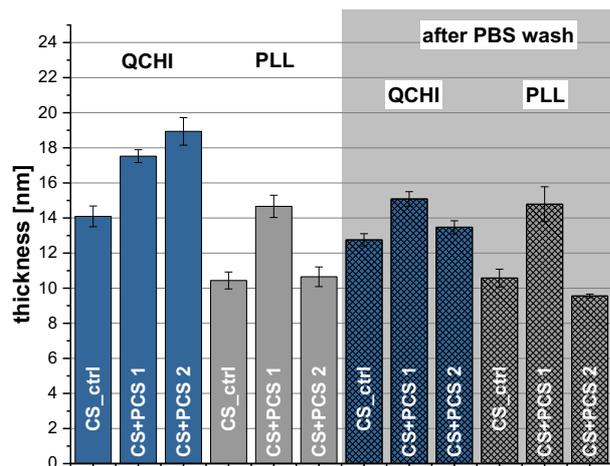


Fig. 2: Ellipsometry measurements to determine multilayer thickness, performed before and after PBS wash at pH 7.4. PEM with QCHI as polycation show thicker layers after LbL, but less stable. PEM with PLL are thinner, but

thickness does not change after PBS wash, hence they are more stable.

They revealed that the dry thickness of the fabricated multilayers with polycation PLL is in the range of 10 to 15 nm, and with QCHI between 14 to 19 nm, depending on the polyanion (CS 1, PCS 1 or 2). The stability of the multilayers was assessed by washing with PBS at pH 7.4, revealing that PEM with PLL as polycation are most stable, and with regard to polyanion, PCS1 shows highest stability. QCHI and PLL in combination with PCS 1 have been chosen for further studies, e.g. surface plasmon resonance, to assess layer growth.

Surface plasmon resonance (SPR) measurements have been performed to assess the layer growth, and PEM stability after washing with PBS (**figure 3**). Supporting the results of zeta potential measurements, layer growth for all PEL combinations was observed. However, polycations contribute only minor to the PEM growth. PEM containing PLL as polycation shows a higher angle shift, which correlates to higher amount of adsorbed material. Washing with PBS leads to angle shift reduction, some bound material is washed away from the substrate. Overall, PEM growth is approximately linear for all PEL combinations.

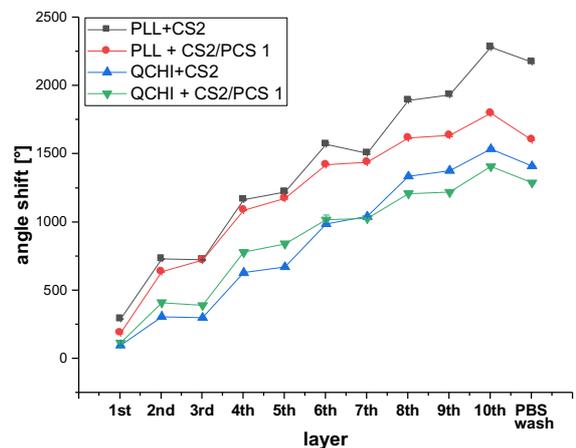


Fig 3: Surface Plasmon Resonance measurements, showing the angle shift of each layer. Positive angle shift corresponds to dry mass adhering to the substrate surface. Even layers are polyanions (basal: 2nd, 4th: CS; functional 6th, 7th, 8th: PCS) and uneven are polycations (1st: PEI, 3rd-9th: PLL/QCHI). All material combinations leading to PEM growth in a nearly linear fashion. PEM containing PLL as polycation result in higher angle shift, hence higher adsorbed material.

In conclusion, it has been shown, that the newly synthesized cellulose sulfate derivatives and the two different polycations are able form PEM systems. PNIPAm is successfully incorporated as covalently bound side chain of CS derivatives. In future studies, biocompatibility and thermoresponsive behavior will be investigated.

[1] F. Doberenz, K. Zeng, C. Willems, K. Zhang, T. Groth, *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 607.

[2] T. Okano, N. Yamada, M. Okuhara, H. Sakai, Y. Sakurai, *Biomaterials* **1995**, *16*, 297.

[3] T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai, *J. Biomed. Mater. Res.* **1993**, *27*, 1243.

[4] T. Boudou, T. Crouzier, K. Ren, G. Blin, C. Picart, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 441.

Experiments have been performed with funding by DFG project GR1290/12-1. Project partner are the aforementioned colleagues of the University of Göttingen.

Relevant publication as part of this project work:

F. Doberenz, K. Zeng, C. Willems, K. Zhang, T. Groth: ***Thermoresponsive polymers and their biomedical application in tissue engineering – a review.*** *J. Mater. Chem. B* **8** (2020) 607. DOI 10.1039/C9TB02052G

Ferroelectric domain and polarization control of photovoltaic effect in BiFeO₃ thin films

Akash Bhatnagar, Yeseul Yun, Niranjana Ramakrishnegowda, David S. Knoche, Xinye Li, Lutz Mühlenbein

AG Light for high-voltage photovoltaics, Zentrum für Innovationskompetenz SiLi-nano, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

Absence of inversion symmetry is the underlying origin of ferroelectricity, piezoelectricity, and the bulk photovoltaic (BPV) effect, as a result of which they are inextricably linked. However, till now, only the piezoelectric effects (inverse) have been commonly utilized for probing ferroelectric characteristics such as domain arrangements and resultant polarization orientation. The bulk photovoltaic effect, despite sharing same relation with the symmetry as piezoelectricity, has been mostly perceived as an outcome of ferroelectricity and not as a possible analytical method. In this work, we investigate the development of BPV characteristics, i.e. amplitude and angular dependency of short-circuit current, as the ferroelastic domain arrangement is varied by applying electric fields in planar devices of BiFeO₃ (BFO) films.

BFO films with a thickness of ~220 nm were deposited on (001) oriented SrTiO₃ (STO) and (110) oriented DyScO₃ (DSO) substrates using pulsed laser deposition. The topography of the sample is presented in Figure 1a. In Figure 1c and 1d the images acquired with piezo force microscopy are presented. The stripe-pattern is a result of intricately arranged domain variants (yellow and brown). The net in-plane projection of polarization (P) is indicated. The electrodes were structured using a standard photolithography process. DC sputtering was used to deposit the electrode material (Pt:Pd, 80:20) with a thickness of ~70 nm. Planar electrodes, with a length of 950 μm and separated by approximately 40 μm , were fabricated on the surface of the samples. The electrode were patterned in two configurations, i.e. perpendicular (PPP) and parallel (PPL) to the net in-plane polarization (P), as shown in Figure 1c and 1d, respectively. The photoelectrical measurements were performed at room temperature with a diode laser of wavelength 405 nm (3.05 eV) as the illumination. The orientation of the linearly polarized light was rotated using a half-wave

plate. The angle θ represents the orientation of electric field plane of the light with respect to the direction current flow.

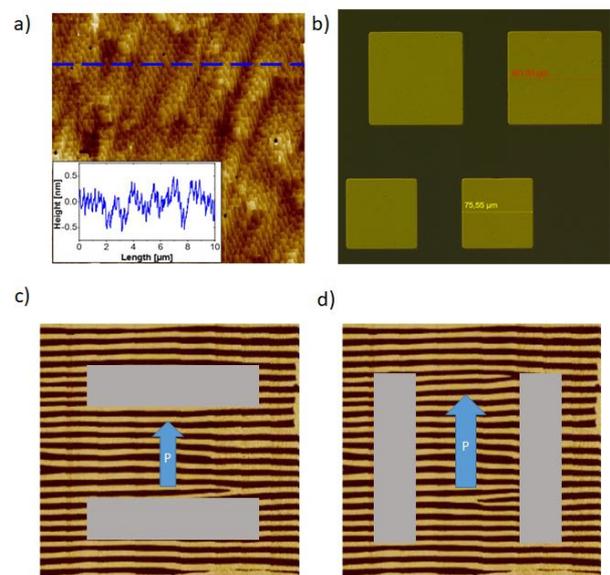


Fig. 1: a) Topography of BFO grown in DSO substrates (10 μm x 10 μm image). b) A representative image of electrodes made with photolithography and dc sputtering process. Arrangement of electrodes c) perpendicular and d) parallel to the P . The brown and yellow colored stripes are the two different domain variants in the as-grown samples imaged with piezo force microscopy.

In the case of PPP configuration, the resultant theta-dependent short circuit current (I_{sc}) is presented in Figure 2a. In the pristine state, the current exhibited a cosine dependency of the type indicated in the table (Figure 2b). Thereafter, electric field were applied across the electrodes so as to have equal proportions of oppositely polarized domains. The resultant I_{sc} losses the theta-dependency and appears as a flat line. In the next step, electric fields high enough to completely switch the polarization were applied. The resultant I_{sc} regains cosine dependency albeit with negative amplitude. Another

cycle of switching fields flips the I_{sc} to show positive amplitude of I_{sc} .

Similar measurements were repeated in the other electrode geometry i.e. PPL. In this case, the pristine state results in an I_{sc} which has sine dependency (Figure 2d). However, the application of moderate electric fields orients the in-plane polarization at 45° to the electrodes. As a result, the I_{sc} in the intermediated state still has sine dependency albeit, with an offset of 45° . As higher electric fields are applied, the I_{sc} switches from sine dependency to cosine which is depicted by φ of 90° .

The studies were conducted within the framework of BMBF project No. 03Z22HN12 and DFG funded SFB 762 project A12.

Relevant publications in 2019 with the above stated results

D. S. Knoche, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, L. Mühlenbein, X. Li, A. Bhatnagar: **Domain and Switching Control of the Bulk Photovoltaic Effect in Epitaxial BiFeO₃ Thin Films**. Sci. Rep. 9 (2019) 13979. DOI 10.1038/s41598-019-50185-1

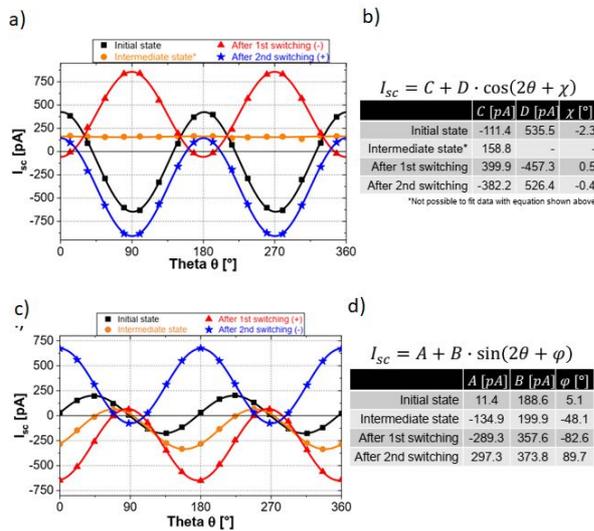


Fig. 2: Response of I_{sc} upon variation of angle θ in a) PPP and, c) PPL configurations. Table with equations describing the $I_{sc}(\theta)$ in b) PPP and, d) PPL configurations.

Our analysis of I_{sc} , in conjunction with the domain arrangement, provided an insight into the evolution of the BPV effect. The responses were compared with previously calculated relations, which manifested the extraction of crucial coefficients. Henceforth, a model was proposed which can be utilized for estimating not only the orientation and magnitude of P , but also the proportion of switched regions. The measured areas are much larger than the areas that can be typically accommodated in a single image scan of a probe-based technique. These results therefore unravel the potential of the BPV phenomenon, typically perceived as an outcome of domain and polarization configuration, as a means of detection

Photoelectrical properties of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films and impact of sub-band gap states

Akash Bhatnagar, Yeseul Yun, Niranjana Ramakrishnegowda, David S. Knoche, Xinye Li, Lutz Mühlenbein

AG Light for high-voltage photovoltaics, Zentrum für Innovationskompetenz (ZIK) SiLi-nano, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ is the most widely used piezoelectric and ferroelectric material with utility in a variety of applications such as sensors, ferroelectric memories, and piezoelectric actuators. Defect or intermediate states within the band gap are known to impact functional characteristics such as saturated polarization. However, depending upon their respective position, such levels can also induce a substantial photoelectrical response under appropriate illumination and severely impact the conduction mechanism of an otherwise highly insulating material system. In this study, sub-band-gap illumination is used to highlight the activity of these levels in epitaxially grown and ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (PZT) thin films.

Thin films of PZT were fabricated on (110)-oriented DyScO_3 (DSO) substrates using a stoichiometric target. The electrical and photoelectrical measurements were conducted on PZT thin films deposited directly on the bare substrate, while for the ferroelectric characterization around 20 nm of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ (LSMO) was deposited prior to PZT. Layers of chromium and gold were deposited on the surface of PZT/LSMO/DSO sample using electron beam evaporation. The layers were deposited through a mask to form electrodes of size $50\ \mu\text{m}$ by $50\ \mu\text{m}$ which were used for measurement of polarization voltage and corresponding current-voltage characteristics. Electrical and photoelectrical measurements were conducted with planar electrodes fabricated with platinum using standard lithography and sputtering processes. The electrodes were $20\ \mu\text{m}$ apart and $\approx 950\ \mu\text{m}$ long.

In Figure 1, the ferroelectric polarization (PV) and current-voltage (I-V) measurements conducted on the Au-Cr/PZT/LSMO/DSO (Figure 1a) sample are presented. Positive electric fields result in distinct ferroelectric switching peaks with the current saturating for higher values of electric field (Figure 1b). Negative fields also result in clear ferroelectric

switching albeit with contribution of leakage currents as the electric field increases.

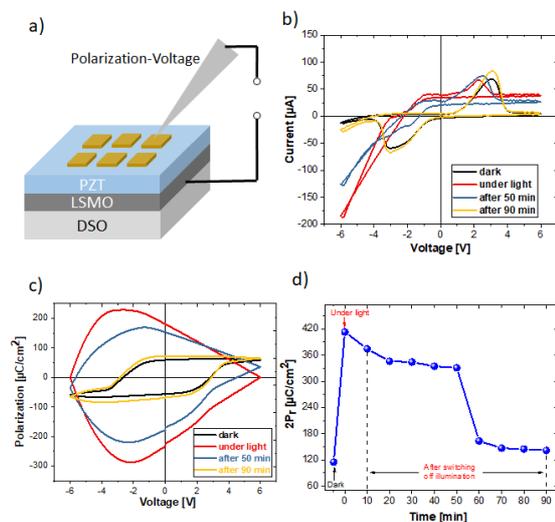


Fig. 1: a) Schematic shows the measurement geometry. b,c) Ferroelectric switching characteristics, that is, current-voltage and polarization voltage measured in dark (black), under illumination (red), and after switching off the illumination (blue and yellow). d) $+2P_r$ values extracted from each PV loop plotted with the time interval. All the measurements presented in this figure were acquired from Au-Cr/PZT/LSMO/DSO sample.

Thereafter, the polarization was measured under light of energy $3.06\ \text{eV}$ ($\lambda = 405\ \text{nm}$), which is around 0.54 to $0.4\ \text{eV}$ below the reported band gap of PZT. The PV measurement under light exhibits a substantial increment in the leakage current, as a result of which the polarization loop is also inflated (Figure 1c). Interestingly, a photovoltaic effect is also distinctly visible as the corresponding I-V curve undergoes an upward shift along the y-axis of current (Figure 1b, red line). The illumination was then switched off and PV loops were acquired after every 10 min. In Figure 1c, loops measured after 50 and 90 min have been presented. It is evident from the measurement that the PV loop gradually relaxes back and

becomes more saturated as a function of time. The sum of absolute remnant polarizations (+2Pr) was extracted from each PV loop to track the decay of leakage current and is presented in Figure 1d as a function of time. The time-dependent decay of +2Pr values takes around 90 min and implies that the photo-generated carriers remain active for a certain period of time before eventually recombining.

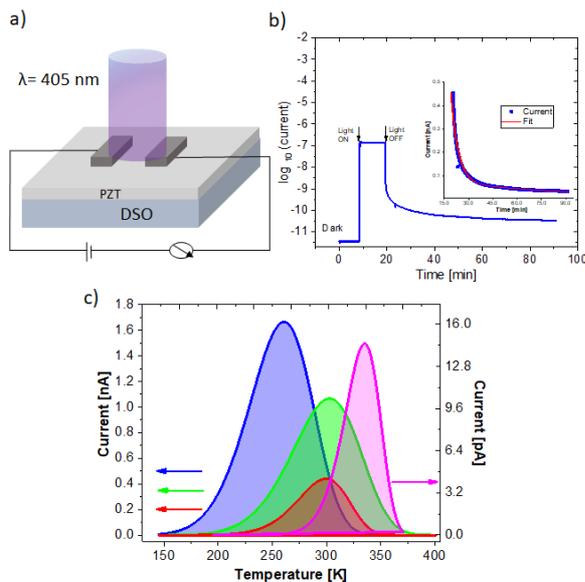


Figure 2: a) Planar measuring geometry with platinum electrodes. b) Current measured with time as the sample is in dark, exposed to light, and again in dark. The inset shows the current analyzed with a typical exponential decay behavior. c) The TSC measured after illuminating the sample at 227 K (blue), room temperature (red and green) and at 377 K (magenta).

The samples were thereafter investigated in the planar geometry as shown in the schematic in Figure 2a. The measurement gap was illuminated for a fixed time interval and the decay of current was subsequently measured. The decay lasted more than 90 min suggesting the massive influence of sub-band gap states on the conduction mechanism. The same device was then utilized to measure and analyze thermally stimulated currents (TSC). A defined protocol was followed wherein the samples were illuminated at different temperatures and immediately quenched to 80 K. The temperature was then ramped up at a constant heating rate and the resultant currents were simultaneously measured and are shown in Figure 2c. The appearance of peaks, and

corresponding analysis, provides information on the sub-band gap states and related activation energies which were calculated to be in between 0.17 - 0.40 eV. All together, the investigated states can be expected to be active across a wide range of temperature from nearly 120 to 400 K, which can also be the operation temperature of many PZT-based devices. Therefore, the contribution of these levels to the room temperature transient effects cannot be neglected.

The studies were conducted within the framework of BMBF project No. 03Z22HN12 and DFG funded SFB 762 project A12.

Relevant publications in 2020 with the above stated results

N. Ramakrishnegowda, Y. Yun, D. S. Knoche, L. Mühlenbein, X. Li, A. Bhatnagar: **Activity of Sub-Band Gap States in Ferroelectric $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ Thin Films.** Adv. Electron. Mater. **6** (2020) 1900966. DOI 10.1002/aelm.201900966

Joint development of efficient monolithic perovskite-silicon tandem solar devices

Jie Ge¹, Frank Heyroth², Bodo Fuhrmann², Heiko Kempa¹, Thomas Burwig¹, Karl Heinze¹, Paul Pistor¹, Roland Scheer¹

¹Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle–Wittenberg, D-06099 Halle, Germany

²Interdisciplinary Center of Materials Science (IZM), Martin-Luther-University Halle–Wittenberg, D-06099 Halle, Germany

Tandem thin-film solar devices, which consist of a low-bandgap bottom-cell and a wide-bandgap top-cell, can effectively harvest the full solar spectrum and deliver light-to-electricity power conversion efficiencies higher than single junction solar cells. Organic-inorganic lead based perovskites with tunable bandgaps from 1.5 eV to 2.0 eV are ideal

was employed to remove the surface pyramidal textures of the homo-junction solar cells. At IZM a diluted (1~2% vol.) HF acid was used to clean the n⁺-Si emitter surface in order to remove any remaining contaminants like SiO_x atop. Then, Si bottom cells were transferred into a sputter & e-beam hybrid vacuum chamber, where we sequentially deposited ITO (250 nm) and NiO (30 nm) bilayers

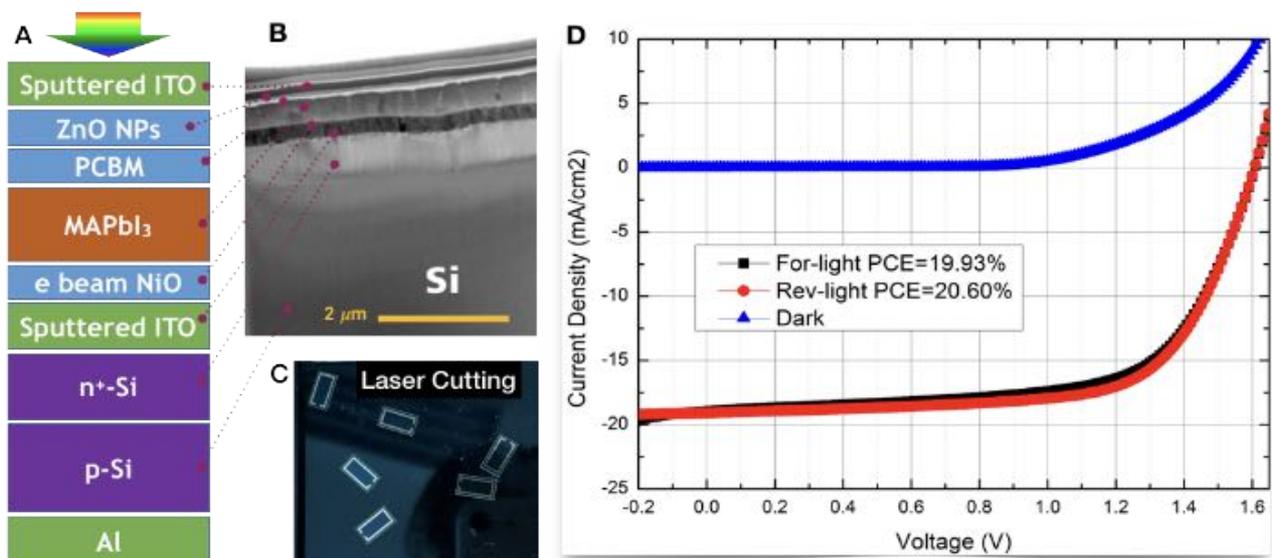


Fig. 1: Our MAPbI₃ perovskite - Si homojunction monolithic 2-terminal tandem solar cell: A, a drawing of tandem device structure; B, FIB-SEM cross-sectional images of tandem device structure; C, a digital photo of physical tandem devices after laser cutting; D, photovoltaic results of our tandem solar cell.

candidates for use in the top-cells. The inorganic Silicon based semiconductor with a bandgap of ~1.12 eV is an ideal bottom cell. In this project, we collaborate with the scientific researchers at the Interdisciplinary Center of Materials Science (IZM) of MLU to develop highly efficient perovskite MAPbI₃-Si tandem solar cells, where MA denotes methylammonium.

PERC p-type Si based homo-junction solar cells were used for our tandem project. KOH etching

atop Si bottom cells. The ITO connecting layers were deposited by magnetron RF sputtering and the NiO hole transport layers were deposited by e-beam evaporation. Next, the ITO/NiO coated Si bottom cells were transferred into our glovebox system located at the IZM clean room. In the glovebox, we sequentially spin coated MAPbI₃ perovskite, PC₆₀BM, and ZnO nanoparticle (NP) layers on the Si bottom cells with ITO/NiO function bilayers. A 100 nm thick ITO window electrode layer was sputtered atop Si/ITO/NiO/MAPbI₃/PCBM/ZnO

NP through a shadow mask (4 mm by 8 mm) in a compact sputter & thermal evaporation hybrid vacuum chamber integrated in the glovebox. Finally, Au finger electrodes were thermally evaporated through a specifically designed shadow mask in order to collect the current from the ITO window layers. Based on one Si bottom cell substrate with a size of 2.5 by 2.5 cm², we are able to make three isolated tandem mini cells which are defined by the shadow mask of ITO windows. In the end, we used laser cutting technology to separate each of them from the substrate.

A schematic drawing in Fig. 1A presents the exact details of the layer structures for our tandem solar cells. We additionally used a focus ion beam (FIB) tool which is attached to a scanning electron microscope (SEM) at IZM to sample an ultrathin cross section from our tandem cell, from which we can clearly observe the microstructure and layer component for each individual function layers of our tandem cell (Fig. 1B). A digital photo of a physical tandem solar cell is provided in Fig. 1C, for which we measured the current-voltage characteristics under one sun illumination from the ITO window layer side. No significant hysteresis was observed when the current-voltage scan direction was switched under illumination. As shown in Fig. 1D, the best tandem device to date can deliver a ~1.6 V open-circuit voltage, a ~18.6 mA cm⁻² short circuit current density, a ~70% fill factor, and a ~20% light-to-electricity power conversion efficiency.

The performance of our tandem device is limited by low fill factor and low open circuit voltage. The best fill factor we have obtained for our tandem cells is 69~70%, smaller than the regular level (75~80%) for a highly efficient perovskite tandem solar cell. In addition, the best open circuit voltage we have obtained is ~1.6 V, also smaller than the level (1.7~1.8 V) for a highly efficient perovskite tandem solar cell. Suppose that the fill factor and open circuit voltage could be boosted to ~75% and ~1.7 V in the future, then ~23% light-to-electricity power conversion efficiency could be attainable for our perovskite - Si tandem devices. This will require a Si bottom cell optimized for the tandem configuration. Although our perovskite solar cells can exhibit decent high-performance standalone, such as a 80+% fill factor, a 1+V open circuit

voltage and a 18+% light-to-electricity power conversion efficiency [1], there also is room for further improvement mainly in tailoring the perovskite optical bandgap for optimum current matching.

While spin coated tandem devices are a useful demonstration for the potential of this material system, evaporated perovskite solar cells are the natural next step in view of industrial viability.

In this regard, we extend our work also towards the analysis of industrially relevant dry vacuum processes. Here, we investigate film formation of perovskite absorbers from the physical vapor phase using *in situ* X-ray diffraction for the investigation of the evolution of phases and crystal structure parameters. We have investigated the growth and thermal response of the most common perovskite combinations such as MAPbX₃ (X=I,Br,Cl) or CsPbX₃ synthesized via the simultaneous co-evaporation of PbI₂ and MAI. The *in situ* characterization with XRD enables us to produce a fingerprint of each co-evaporation process revealing nucleation onsets, interdiffusion phenomena and the general evolution of the perovskite crystal structure as well as secondary phases with a time resolution of 30-60 s. Using the nitrogen glovebox and spin-coating facilities located in the clean room of the IZM, these co-evaporated perovskite absorber layers are further processed to complete solar cells. The evaporated perovskite absorbers are preferentially applied in a regular n-i-p structure consisting of an FTO-coated glass substrate, on which we first deposit a thin SnO₂ layer by spin-coating at the IZM. We then deposit a C₆₀ / perovskite bi-layer as an electron selective contact and solar cell absorber, respectively, by thermal evaporation in our high vacuum chamber. Afterwards, samples are transferred into the glovebox, where a hole selective contact layer (PTAA) is deposited by spin-coating. Finally, the solar cells are completed by depositing gold contacts in a thermal evaporator setup available at IZM.

With our *in situ* setup we were able to evaluate the influence of the precursors flux rates (MAI, PbI₂) and could show that a small PbI₂ excess is actually beneficial to solar cell performance. We monitored the evolution of PbI₂ secondary phases during the deposition of perovskite MAPbI₃ thin films and demonstrated the importance of thin PbI₂ seed layers and their impact on the nucleation and opto-

electronic properties of the resulting absorber layers.

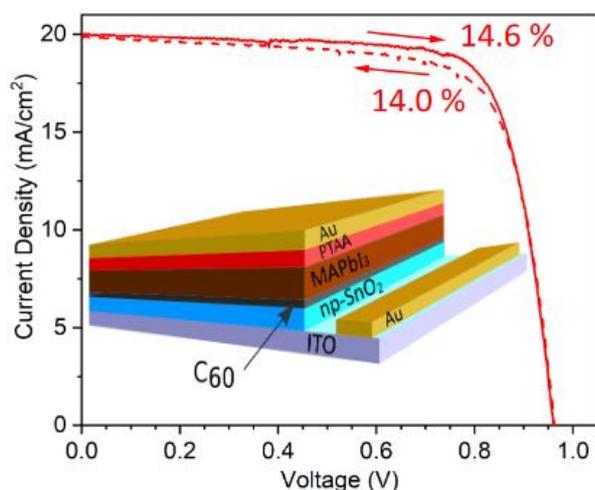


Fig. 2: *JV*-curve under simulated AM1.5 illumination of a perovskite solar cell with a MAPbI₃ absorber prepared by co-evaporation. The inset shows a sketch of the used layer structure.

Our work resulted in solar cells with evaporated MAPbI₃ absorbers exceeding 14% power conversion efficiency. Noteworthy, these also exhibit low hysteresis, as shown by the comparison of the illuminated *JV*-curves in both two scanning directions in figure 2. The inset of figure 2 shows a schematic sketch of the solar cell structure used for the evaporated perovskite solar cells. These results were recently presented at the European Photovoltaic Solar Energy Conference (EUPVSEC 2020) [2], where the contribution won one of the Best Poster Awards.

Extending the work on solar cells based on common perovskite absorbers we also investigate alternative material combinations for the application of perovskites in a variety of different optoelectronic applications. These alternative compositions include lead-free inorganic CsSnX₃ absorbers, double perovskites such as Cs₂AgBiBr₆ ([3,4]) (which are currently intensely investigated for their success in X-ray imaging devices) or CsPbCl₃, a high band gap material ideally suited for luminescence applications.

This work was partly funded by the German BMBF project Struktursolar II (03EK3570B) and partly by the European Union (EFRE).

[1] Y. Zhang, J. Ge, B. Mahmoudi, S. Foerster, F. Syrowatka, A. W. Maijenburg, R. Scheer: **Synthesis and Characterization of Spinel Cobaltite (Co₃O₄) Thin Films for Function as Hole Transport Materials in Organometallic Halide Perovskite Solar Cells**. *ACS Appl. En. Mater.* **3** (2020) 3755. DOI 10.1021/acsaem.0c0023

[2] K. Heinze, H. Kempa, J. Vaghani, T. Burwig, J. Ge, R. Scheer, P. Pistor: **Phase Evolution during Growth and Annealing of Co-Evaporated Perovskite Absorbers**, 37th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2020 (Virtual), Poster Award Session 3BV1.11.

[3] P. Pistor, M. Meyns, M. Guc, H.-C. Wang, M.A. Marques, X. Alcobé, A. Cabot, V. Izquierdo: *Scripta Mater.*, **184** (2020), 24.

[4] T. Burwig, M. Guc, V. Izquierdo-Roca, P. Pistor: *J. Phys. Chem. C* **124** (2020) 9249-9255.

Herstellung und Charakterisierung von magnetooptischen Linsen in Dünnschichten aus Yttrium-Eisen-Granat

Philipp Geyer¹, Rouven Dreyer¹, Philip Trempler¹, Georg Woltersdorf¹, 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

Magnonenbasierte Informationsverarbeitung trägt hinsichtlich Energieeinsparung oder Rechenleistung ein hohes Zukunftspotential.

Eine zu überwindende Hürde ist dabei die kurze Abklinglänge von Spinwellen in bisher gängigen Materialien wie Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$).

Diese Hürde kann in Yttrium-Eisen-Granat (YIG) ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) als Ausbreitungsmedium überwunden werden, da es speziell in unserem Wachstumsverfahren eine außerordentlich geringe Gilbert-Dämpfung für Magnonen zeigt [1].

Wir kombinieren dieses Know-How mit bereits bestehenden [2] und eigenen Konzepten zur Umsetzung von Magnonenlinsen.

Damit erreichen wir signifikante Signalüberhöhungen der Spinwellenintensität in einem engen Fokusbereich. Gleichzeitig können wir die Anregung des Spingitters über eine noch größere Distanz propagieren lassen, als es in $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ohne Linse möglich wäre.

Damit bieten die hier untersuchten Magnonenlinsen das Potential, potentielle Bauteile in den magnonischen Schaltkreisen von Morgen zu sein.

Die Charakteristik von Spinwellen hängt von zahlreichen Parametern wie der Geometrie und Dicke der Dünnschicht oder der Stärke und Orientierung eines statischen Magnetfeldes ab.

Einerseits wird ihr Verständnis dadurch erschwert, weshalb neben mathematischen Zugängen mikromagnetische Simulationen (MuMax3 [3]) in unseren Studien unerlässlich waren.

Andererseits bieten sich so zahlreiche Ansätze, ihre Ausbreitung über geschickte Strukturierung zu steuern. Eine räumliche Variation der Dispersionsparameter kann als Variation des Brechungsindex verstanden werden. Da das aus der Optik bekannte Snelliussche Brechungsgesetz auch hier Gültigkeit

zeigt [4], können optische Konzepte, wie Sammellinsen, auf diesen komplexeren Rahmen übertragen werden.

Dies wurde in YIG-Dünnschichten realisiert, wobei verschiedene Ansätze für Spinwellenlinsen untersucht wurden.

Dafür wurde zum einen mit einer stufenartigen Variation der Schichtdicke über eine genau kalkulierte Grenzfläche gearbeitet. Zum anderen wurde die Fokussierung der Magnonen durch entmagnetisierende Felder untersucht, welche über Materiallücken im Vollfilm induziert wurden.

Die YIG-Dünnschichten wurden auf einem Substrat aus Gadolinium-Gallium-Granat (GGG) gewachsen. Dessen kubisches Kristallgitter ist out-of-plane in (111)-Richtung orientiert.

Das Wachstum erfolgte mittels Pulsed Laser Deposition bei Raumtemperatur unter O_2 -Atmosphäre. Dies führt zunächst zu einem amorphen Wachstum. Die nachträgliche Kristallisation des YIG-Films wird durch Tempern bei 800 °C ebenfalls unter O_2 -Atmosphäre erreicht. Die so erzeugten YIG-Schichten sind monokristallin und zeigen eine sehr niedrige Gilbert-Dämpfung [1].

Die Materialdeposition bei Raumtemperatur erlaubt das Verwenden eines additiven Lithographieprozesses mit anschließendem Lift-off. Das Schreiben der Strukturen erfolgte mittels Elektronenstrahlithographie unter der Verwendung eines PMMA-Bilayers. Eine Variation der Schichtdicke wurde über das Aufbringen von mehreren lateral strukturierten Schichten erzeugt. Das Annealing erfolgt in diesem Fall nach der Abscheidung der letzten Schicht. Die Linienstrukturen wurden über zeit- und orts aufgelöste ($\sim 250\text{ nm}$) magnetooptische Kerr-Effekt (MOKE)-Messungen untersucht [5].

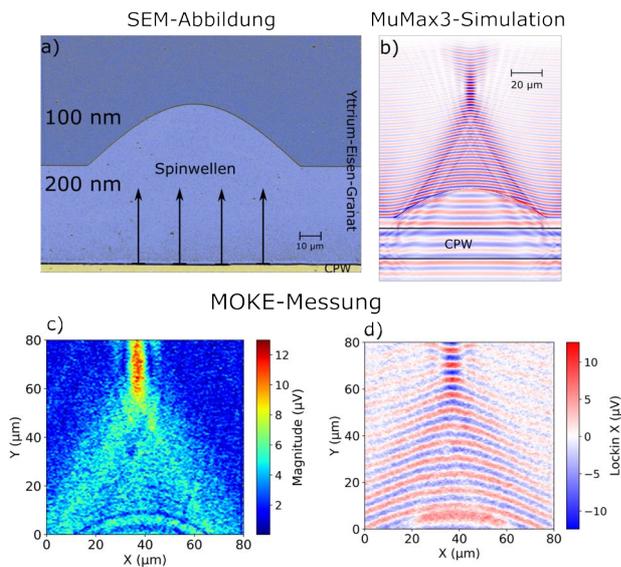


Abb. 1: Dargestellt ist eine Linse, welche durch einen Sprung der Schichtdicke realisiert wurde. Das externe Magnetfeld zeigt parallel zum koplanaren Waveguide (Damon-Eshbach-Geometrie)

Abb. 1 zeigt eine Linsestruktur, welche über einen Schichtdickensprung realisiert wurde. Der Sprung erfolgt hier meist von 200 nm zu 100 nm. Die Sprunghöhe und Richtung sind allerdings nicht prinzipiell relevant, auch für andere Werte kann eine Linsenfunktion errechnet werden. Die Besonderheit ist hier, dass die Form der Linse für einen festen Satz an Dispersionsparametern berechnet und so auf diesen abgestimmt ist. Wir konnten ferner zeigen, dass etwa eine Änderung der Anregungsfrequenz den Fokusbereich signifikant verschiebt.

Abb. 2 zeigt eine Linsestruktur, welche über rechteckige Materiallücken umgesetzt wurde. Diese Materiallücken erzeugen durch die Formanisotropie ein zusätzliches Demagnetisierungsfeld, welches die einfallende Spinwelle bricht. Die Geometrie der Lücken wurde dabei nicht gezielt gewählt, sondern es wurde nachträglich berechnet, wie die Welle durch das räumlich variierende Magnetfeld an den Lücken in Richtung des beobachteten Fokusbereichs gestreut wird. Auch hier konnten Abweichungen der Fokusposition mit einer Änderung der Anregungsfrequenz beobachtet werden.

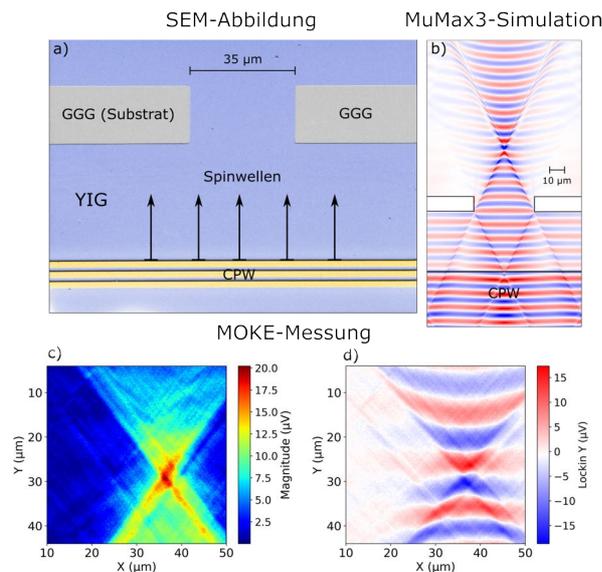


Abb. 2: Dargestellt ist eine Linse, welche über Materiallücken in der YIG-Schicht realisiert wurde. Das externe Magnetfeld zeigt parallel zum koplanaren Waveguide (Damon-Eshbach-Geometrie)

Ferner ergeben sich außerdem für beide Strukturen komplexere Interferenzeffekte, welche den Rahmen der Betrachtung hier sprengen würden.

Zusammenfassend ist es uns gelungen, mehrere Konzepte für Magnonenlinsen zu umzusetzen. Wobei zwei Konzepte experimentell realisiert und hier vorgestellt wurden. Deren Funktionalität wurde mittels MOKE-Messungen validiert, ihr Verhalten charakterisiert und zusätzlich diese Messergebnisse mit Berechnungen und Simulationen untermauert.

a) "Scanning-electron-microscopy" Aufnahme. Der koplanare Wellenleiter ist als gelbe Fläche gekennzeichnet. Das YIG ist blau eingefärbt. Die Kolorierung erfolgte nachträglich.

b) MuMax3-Simulation an einer vergleichbaren Struktur. Eingefärbt ist die out-of-plane Komponente der Magnetisierung.

Amplitude c) und direktes Messsignal eines Lock-In Kanals d) in einem Bereich unmittelbar hinter der Linsenstruktur

[1] C. Hauser, T. Richter, N. Hommonay, C. Eisenschmidt, M. Qaid, H. Deniz, D. Hesse, M. Sawicki, S. G. Ebbinghaus, G. Schmidt: *Yttrium iron garnet thin films with very low damping obtained by recrystallization of amorphous material*. Sci. Rep. **6** (2016) 052408. DOI 10.1038/srep20827

[2] J. Toedt. et al.: *Design and construction of a spin wave lens*. Scientific reports **6** (2016) 33169.

[3] A. Vansteenkiste et al.: *Design and verification of MuMax3*. AIP Adv. **4** (2014) 107133.

[4] J. Sigloher et al.: *Snell's law for spin waves*. Phys. Rev. Lett. **117** (2016) 037204.

[5] R. Dreyer. et al.: *Local spin wave dispersion and damping in thin yttrium-iron-garnet films*. arXiv:1803.04943

Investigation and characterization of freestanding three-dimensional Yttrium-iron-garnet magnon nanoresonators

Frank Heyroth¹, Christoph Hauser², Philip Trempler², Philipp Geyer², Frank Syrowatka¹, Rouven Dreyer¹, Stefan Ebbinghaus³, Georg Woltersdorf² and Georg Schmidt^{1,2}

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

²Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

³Institut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

Up to now, the fabrication of freestanding magnetic nanostructures that host long-lived spin-wave excitations and may be suitable as mechanical resonators has seemed elusive [1]. Here, we demonstrate the fabrication of three-dimensional (3D) monocrystalline yttrium-iron-garnet (YIG) on gadolinium-gallium-garnet (GGG) as a substrate. The process is based on complex lithography including room-temperature deposition of amorphous YIG, lift-off and subsequent annealing. The obtained structures are monocrystalline as TEM investigations have shown. Furthermore, the magnetic properties are rivalling the best values obtained for epitaxial YIG thin-film material [1]. By using time-resolved scanning Kerr microscopy we were able to measure a Gilbert damping constant of $\alpha=2.6\cdot 10^{-4}$ [1].

Nanomechanical oscillators and magnon nanoresonators are both useful tools for quantum information processing [1]. Due to its outstanding magnetic properties, YIG would be an ideal candidate for these structures. YIG is the material with the lowest known Gilbert damping constant [5] and it exhibits very long lifetimes for spin waves. For downscaling and integration, sub-micron-sized YIG resonators are needed. Nevertheless, up to now, there was no suitable method to shape 3D-YIG with excellent magnetic properties. Therefore, a process that allows for the fabrication of freestanding YIG-resonators would pave the way towards many new applications and experiments [1].

As we show in the following, it is possible to realize such a 3D fabrication process for YIG-bridges and more complex resonator structures by combining lift-off of amorphous YIG with the recrystallization of the amorphous material starting at the substrate and extending throughout the complete structure even

over distances of several micrometers [1]. In Fig. 1 (a) schematic drawing of the patterning process is shown. First, a resist (green) is exposed with two different acceleration voltages. A low-voltage exposure is used for the span of the bridge (yellow) and a high acceleration voltage (red) exposes the pillars down to the substrate. (b) After development, the void in the resist has the shape of the bridge and a slight undercut in order to facilitate the lift-off. (c) The amorphous YIG is deposited and the shape of the bridge becomes visible. It is important that the YIG on the resist surface is well separated from the bridge itself. (d) After lift-off, a freestanding bridge is obtained. [1]

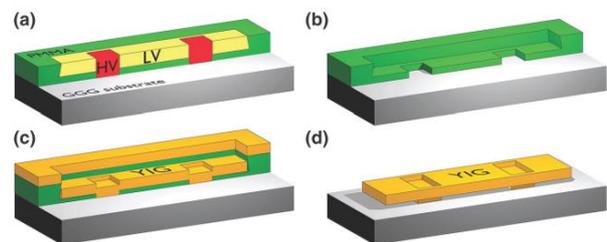


Fig. 1: Schematic of the patterning process [1].

After the patterning, the recrystallization of the amorphous material is done at more than 800 °C. During the annealing the lattice can reorder and a structure with very little or no strain is created. After cooling-down, we observe a small deformation of the structures due to a small difference between the thermal expansion coefficients of YIG and the GGG. As a consequence, the YIG structures exhibit tensile strain.

We use transmission electron microscopy (TEM), in order to obtain the local crystalline quality of the annealed bridges. The TEM samples are prepared using a focused gallium-ion-beam “FEI Versa 3D” dual-beam microscope by the classic FIB *in situ* lift-out technique, as described in Bals *et al.* [3].

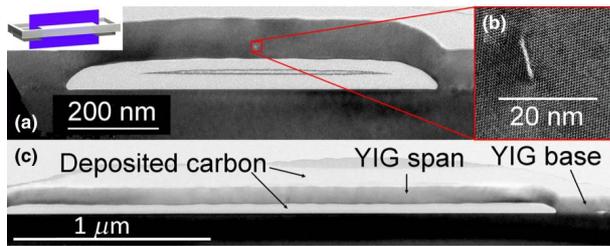


Fig. 2: TEM images for bridges with a nominal thickness of the span of 110 nm. [1]

In Fig. 2 (a) a bridge with a span length of approximately 850 nm and a height of 75 nm underneath the span is presented. The pillars, which are in direct contact with the substrate show an epitaxial monocrystalline lattice. The transition of the span where the material is thinner shows a number of defects that are likely due to the partially relieved shear strain that. Higher magnification shows single-crystalline material with a single defect in the center of the bridge [Fig. 2 (b)]. Even for a span length of 2.8 μm, the bridge is free of defects except for the central defect [Fig. 2 (c)]. This defect is a consequence of the crystallization process. The crystallization starts simultaneously at both pillars, where the material is strained. Thus the two crystallization fronts may be slightly tilted with respect to each other. When they meet at the centre of the span, the resulting mismatch can only be compensated by the formation of a crystal defect (small-angle grain boundary) [1].

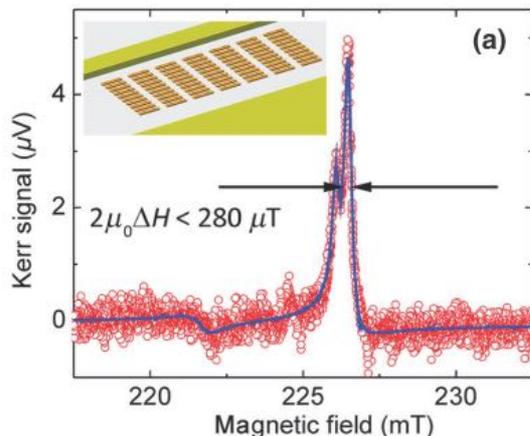


Fig. 3: (a) An FMR spectrum obtained by TRMOKE at the center of a single bridge excited at 8 GHz. [1]

In order to investigate the magnetization dynamics in the YIG nanobridges, FMR spectra are measured

by time-resolved scanning Kerr microscopy (TRMOKE) on a single spot in the center of the bridge for several frequencies [1]. The FMR spectrum in Fig. 3 (a) is performed on a 110 nm thick YIG bridge at 8 GHz and indicates a line width $\mu_0\Delta H_{HWHM} < 140 \mu T$. Furthermore, a least-mean-square fit of the line width versus the frequency yields a slope corresponding to a Gilbert damping coefficient of $\alpha \approx (2.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$ [1].

It should be noted that the fabrication process is not limited to simple bridge geometries but is highly flexible and can be extended to more complex structures. We were even able to fabricate more complex resonators as presented in Fig. 4, paving the way for a number of new applications and experiments [1].

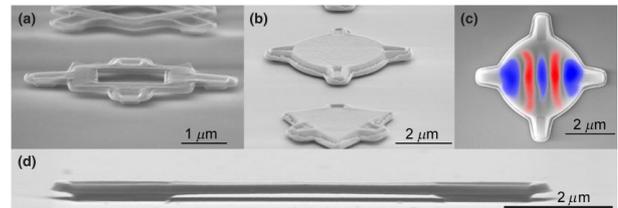


Fig. 4: SEM images of (a)-(c) different complex resonator structures and (d) a very large bridge. [1]

[1] F. Heyroth, C. Hauser, P. Trempler, P. Geyer, F. Syrowatka, R. Dreyer, S.G. Ebbinghaus, G. Woltersdorf, G. Schmidt: **Monocrystalline free standing 3D yttrium iron garnet magnon nano resonators**. Phys. Rev. Appl. **12** (2019) 054031. DOI 10.1103/PhysRevApplied.12.054031

[2] T. Kasuya: Phys. Rev. Lett. **6** (1961) 223.

[3] S. Bals: Microsc. Microanal. **13** (2007) 80.

This work was supported by the German Research Foundation (DFG) via the collaborative research centers SFB 762 (TP B9) and TRR 227 (TP B02). We thank the Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik for making the JEOL JEM-4010 TEM available for our experiments.

Transfer of micron-sized YIG structures with very low Gilbert damping on arbitrary substrates

Philip Trempler¹, Rouven Dreyer¹, Philipp Geyer¹, Christoph Hauser¹, Georg Woltersdorf¹ and 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 developed a novel process that allows the transfer of monocrystalline yttrium-iron-garnet (YIG) microstructures onto virtually any kind of substrate. The process is based on a recently developed method that allows the fabrication of freestanding monocrystalline YIG bridges on gadolinium-gallium-garnet. Here the bridges' spans are detached from the substrate by a dry etching process and immersed in a watery solution. Using drop-casting the immersed YIG platelets can be transferred onto any surface [1].

The growth of high-quality thin film yttrium-iron-garnet (YIG) is very challenging. Very low Gilbert damping ($\alpha \leq 5 \cdot 10^{-4}$) is only achieved for deposition on gadolinium-gallium-garnet (GGG) which is almost perfectly lattice-matched to YIG. Nevertheless, for many experiments, a GGG substrate is not suitable or other substrates are more favourable. Thus, a method to fabricate thin high-quality YIG microstructures on GGG along with a subsequent transfer on a different substrate would lead the way towards many new promising experiments and applications.

Our method is based on a fabrication process [2] using room-temperature (RT) pulsed laser deposition (PLD), lift-off and subsequent annealing, which yields freely suspended YIG structures. We apply the process in order to fabricate bridges, whereby the suspended parts of these structures exhibit extraordinary low Gilbert damping and linewidth in FMR. These values are comparable to the best obtained for epitaxial YIG thin-film material grown by PLD or sputtering [1,2].

Using this process we fabricate an array of 500,000 bridges of $1.5 \times 5 \mu\text{m}^2$ span-size on a GGG substrate [Fig 1 (a)]. We then mask the spans of the bridges by aluminium oxide using electron beam lithography, e-beam evaporation and lift-off [Fig. 1 (b)]. Argon ion milling allows to remove the part of

the bridge that connects the span to the substrate leaving the masked YIG as a micro slab like platelet embedded in the aluminium oxide (AlOx) [Fig. 1 (c)]. Dissolving the mask in ammonia water lifts the 500,000 YIG micro platelets from the substrate and immerses them in the solution. The wet etchant is then stepwise replaced by water yielding a watery suspension of uniform monocrystalline YIG platelets [Fig. 1 (d)]. By drop-casting, the YIG platelets can now be transferred to any substrate. After drying, the platelets stick to the substrate. With the help of additional lithography the platelets can be integrated in complex devices or applications [1].

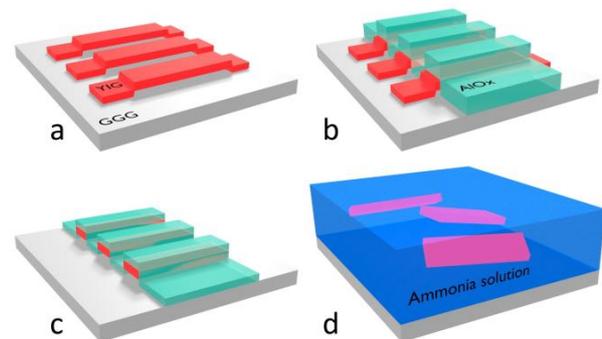


Fig. 1: Patterning process flow. [1]

In Fig. 2 we show one example of how a YIG platelet can be integrated into a coplanar waveguide (CPW) geometry to achieve in-plane excitation and high sensitivity in FMR. As a substrate we use sapphire onto which 150 nm of Au with a Ti adhesion layer were deposited by electron beam evaporation. Sapphire is chosen because of its excellent properties for high frequency measurements. Before the drop-casting, a layer of PMMA is spun onto the unpatterned metal surface. By using a pipette a single drop of the suspension is then put onto the sample.

After the drop-casting and drying the YIG platelets are typically flat on the sample surface but randomly oriented. Once a suitable YIG platelet is identified we heat the sample up to 250 °C which is well above the glass transition temperature of the PMMA causing the YIG platelet to slightly sink into the PMMA film [Fig. 2 (a)]. By electron beam lithography we then crosslink the PMMA at the end of the selected bridge, de facto welding the bridge to the Au surface [Fig. 2 (b)]. After removing the non-crosslinked PMMA the YIG platelet remains on the substrate. It should be noted that there is most likely a gap of 10 – 40 nm between YIG and Au so the system corresponds rather to a bridge with a YIG platelet as a span and two pedestals of PMMA as posts [1].

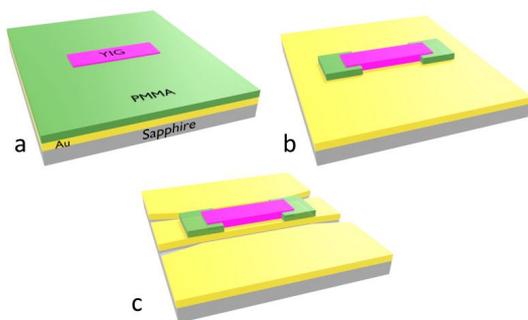


Fig. 2: Process flow of how a YIG platelet can be integrated into a CPW geometry. [1]

Only now, we fabricate the CPW allowing us to align it accurately with the YIG platelet. To realize the CPW we use electron beam lithography, AlOx evaporation and lift-off to mask the intended area of the CPW and the YIG platelet. By Argon ion milling we remove the unmasked Au and Ti. After removing the AlOx mask we end up with a CPW perfectly aligned with the YIG platelet and also matching in terms of size and shape [Fig. 2 (c)]. The final structure is shown in Fig. 3 as a false-color SEM image. The bridge has a span length of 4.5 μm , a width of 1.5 μm and a nominell YIG layer thickness of approximately 160 nm [1].

We have performed TRMOKE and FMR experiments on the YIG in order to obtain information about the magnetic properties. At 4 GHz we observe two superimposed lines which can be fitted by two Lorentzian line shapes. We observe a linewidth of

$\mu_0 \Delta H_{HWHM} \approx 195 \mu\text{T}$ which is in the range of high quality YIG thin-film material [1].

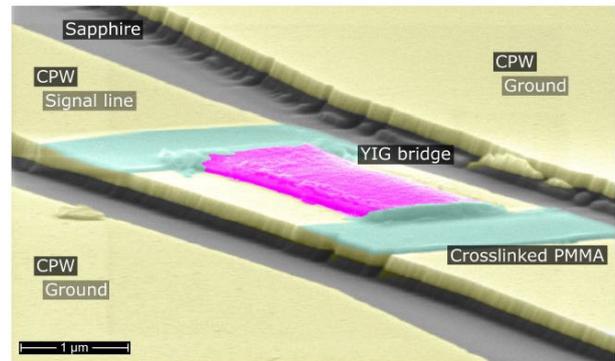


Fig. 3: False-color SEM image of a transferred YIG platelet (magenta) fixed with crosslinked PMMA (green) on top of a Ti/Au CPW (yellow). [1]

In summary, we have demonstrated that it is possible to transfer high-quality thin YIG microstructures onto other substrates and to integrate them into complex experiments while retaining the extraordinary magnetic quality [1].

[1] P. Trempler et al.: **Integration and characterization of micron-sized YIG structures with very low Gilbert damping on arbitrary substrates**. Appl. Phys. Lett. accepted (2020)

[2] F. Heyroth, C. Hauser, P. Trempler, P. Geyer, F. Syrowatka, R. Dreyer, S. G. Ebbinghaus, G. Woltersdorf, G. Schmidt: **Monocrystalline free standing 3D yttrium iron garnet magnon nano resonators**. Phys. Rev. Appl. **12** (2019) 054031. DOI 10.1103/PhysRevApplied.12.054031

We wish to acknowledge the support of TRR227 project B02 WP3 and project B01.

Relevante Veröffentlichungen 2015 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

P. Trempler et al.: **Integration and characterization of micron-sized YIG structures with very low Gilbert damping on arbitrary substrates**. Appl. Phys. Lett. accepted (2020)

Vacancy complexes in nonequilibrium germanium-tin semi-conductors

M. Elsayed^{1,2}, S. Assali³, J. Nicolas³, M.O. Liedke⁴, M. Butterling⁴, A. Wagner⁴, O. Moutanabbir³, R. Krause-Rehberg¹

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

²Physics Department, Faculty of Science, Minia University, 61519 Minia, Egypt

³Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

⁴Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Radiation Physics, Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany

The nature and behavior of vacancy defects play an important role on shaping the optoelectronic and structural properties of the semi-conductors. Vacancy-related complexes were identified in epitaxial germanium-tin (GeSn) metastable alloys and their evolution was probed as a function of Sn content using pulsed low-energy positron annihilation lifetime spectroscopy and depth-profiled Doppler broadening spectroscopy. The average lifetime was found to be inversely proportional to Sn content in the GeSn layers. These results show that divacancies are the dominant defects in the as-grown GeSn layers, while only a small fraction of vacancy clusters is present in the alloy, with a further reduced amount as the Sn content of the alloy increases. A possible attractive interaction between Sn and vacancies has been suggested to explain the reduced clustering of vacancies in GeSn as Sn content increases.

The evolution of the S parameter as a function of the positron energy in each GeSn layer is displayed in Figure 1. A reference measurement performed on a 600 nm-thick Ge-VS is also shown. We note that the penetration depth of the positron beam was estimated at different energies using Ge lattice as a reference. It is noticeable that the S parameter increases as the positron energy increases up to 10 keV ($z_{\text{mean}} \sim 310$ nm). At higher depths ($E > 12$ keV), the positron beam reaches the Si wafer and a constant value of $S \sim 0.52$ is recorded. All GeSn samples show a similar trend. The S param-

eter is larger than in the case of the Ge-VS up to 10 keV ($z_{\text{mean}} \sim 310$ nm), followed by a progressive decrease reaching the Si value at 30 keV ($z_{\text{mean}} \sim 2000$ nm). We note that despite the use of higher energies, the interaction of the positron beam with the GeSn layers induced by the broadening of the Makhov profile [1], leads to S parameter values in the underlying Ge-VS larger than in the reference layer without GeSn.

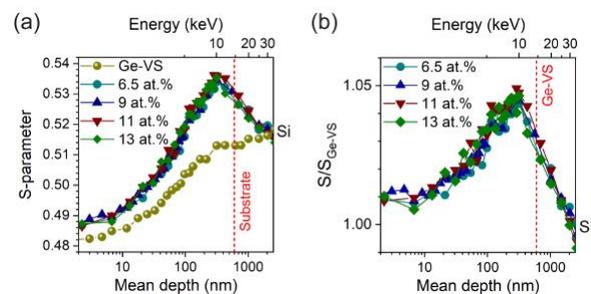


Fig. 1: (a) S -parameter as a function of the incident positron energy for all GeSn samples (solid symbols) and for the reference Ge-VS (hollow symbols). (b) Normalized $S/S_{\text{Ge-VS}}$ parameter as a function of the incident positron energy for all GeSn samples.

Fig. 1b displays the S parameter for GeSn layers normalized to that of Ge-VS ($S/S_{\text{Ge-VS}}$). In principle, the increase in the normalized $S/S_{\text{Ge-VS}}$ parameter results from the reduced diffusion length of the positrons due to an increased density of defects [2]. Thus, a higher amount of open-volume defects is observed when moving from the surface of the GeSn layer down to the interface with the Ge-VS. Typically, the values of the normalized S parameter are expected to be 1.030, 1.034–1.044, 1.05–1.07,

and 1.10–1.14 for monovacancies, divacancies, small vacancy clusters, and voids, respectively [1, 2]. It is reasonable to infer that the data displayed in Fig. 1b provide the first hints that the predominant defects in as-grown GeSn layers are likely divacancies and vacancy clusters, as confirmed below. At energies above 12 keV ($z_{\text{mean}} > 600$ nm), the beam reaches the underlying Ge-VS and a clear decrease in $S/S_{\text{Ge-VS}}$ is observed, eventually evolving toward unity when approaching the Si substrate.

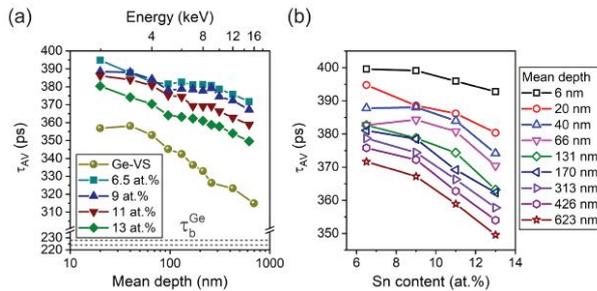


Fig. 2: (a) Average lifetime τ_{AV} as a function of the positron mean depth for all GeSn samples. (b) τ_{AV} as a function of the Sn content for different positron mean depths.

The positron lifetime measurements as a function of depth are shown in Fig. 2a. In the Ge-VS, the average positron lifetime τ_{AV} drops from 360 ps near the surface down to 315 ps at the interface with Si substrate. Independent of the probed depth, the average lifetime values are well above the bulk Ge lifetime $\tau_b = 224$ –228 ps [3, 4], thus confirming that vacancy-related defects are present in the Ge-VS. For GeSn layers, a decrease in τ_{AV} with increasing depth is observed in all samples. It is noticeable that the incorporation of Sn is always associated with an increase in the average lifetime as compared to Ge-VS, but with a less pronounced decrease as a function of depth. The effect of composition is summarized in Fig. 2b, showing the average lifetime τ_{AV} at various depths as a function of Sn content. Regardless of the mean depth considered, τ_{AV} always increases in presence of Sn. Surprisingly, the sample with the highest Sn content (13 at.%) always shows the shortest average lifetime across the whole GeSn thickness. This seems rather counterintuitive as the layers with the highest Sn content were grown at a lower tempera-

ture (300 °C), which should further promote the formation of vacancies. A possible interaction between Sn and vacancy complexes can be invoked to explain this behavior.

The lifetime spectra were fitted with two lifetime components to investigate the nature of the detected open volume defects. For the reference Ge-VS, the results for the lifetimes τ_1 and τ_2 and their relative intensities are plotted as a function of the mean depth in Fig. 3. The intensity for the longer lifetime component I_2 is always higher (55–75 %) than the short-lived component I_1 across the whole layer thickness. Interestingly, the τ_1 values are in 250–225 ps range, hence at much shorter-lived values compared to the 405–350 ps range observed for τ_2 . However, it is noteworthy that monovacancies are usually measurable only at temperatures lower than 200 K, since above this temperature neutral monovacancies paired to form divacancies. In addition, clusters formed by 3 or more vacancies are believed to be associated with a lifetime longer than 365 ps. The deconvoluted lifetime results in Fig. 3 shows that clusters made of multiple vacancies are present with a $\tau_2 = 405$ –350 ps. However, the $\tau_1 = 250$ –225 ps is much lower than the expected values for divacancies, thus the higher growth temperature of 450 °C in combination with the thermal cyclic annealing above 800 °C seems to contribute to the annihilation of most of the divacancies, while the remaining tend to form vacancy clusters.

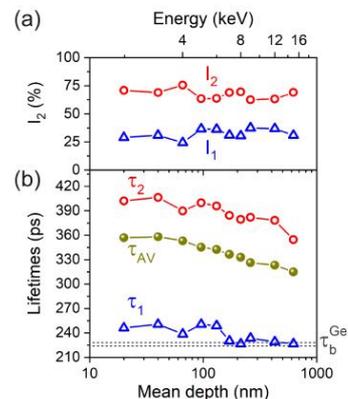


Fig. 3: Decomposition of the intensity (a) and lifetime (b) spectra as a function of the positron mean depth for the Ge-VS sample.

For GeSn samples, the results for the lifetimes τ_1 and τ_2 and their corresponding intensities I_1 and I_2 as a function of the mean depth at Sn content of 13 at.% are plotted in Fig. 4a-b. The shortest lifetime τ_1 decreases from 366 ps near GeSn surface (20 nm) to 324 ps at the interface with the Ge-VS (623 nm). A striking difference is, however, observed for the second lifetime τ_2 , where much larger values ranging from 490 ps to 750 ps are obtained. τ_2 remains practically unchanged with a value around 500 ps recorded at a depth between 50 and 200 nm. It is astonishing that, across the whole GeSn layer thickness, the shortest lifetime τ_1 dominates by far the recombination process, with an intensity I_1 being always higher than 80 %.

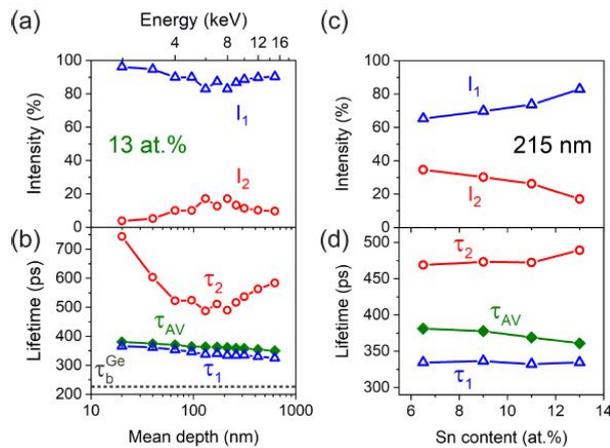


Fig. 4: (a-b) Decomposition of the intensity (a) and lifetime (b) spectra as a function of the positron mean depth for the 13 at.% GeSn sample. (c-d) Decomposition of the intensity (c) and lifetime (d) spectra as a function of the composition at a positron mean depth of 215 nm.

Representative sets of intensities and lifetimes recorded as a function of Sn composition at a fixed mean depth of 215 nm are plotted in Fig. 4c-d to examine the influence of the Sn content. It is noticeable that the intensity I_1 increases from 65 % to 83 % with increasing Sn content, while the shortest lifetime τ_1 remains constant at 335 ± 2 ps. At the same time, the longer lifetime τ_2 increases slightly from 469 ps to 489 ps with increasing Sn content in the layer. In GeSn the shortest lifetime $\tau_1 = 335$ ps can be associated with the presence of divacancies in the GeSn layer, while the longest lifetime τ_2

> 450 ps is associated with clusters made of multiple vacancies, most likely with more than 5 vacancies [5]. However, the intensity I_2 being much lower than I_1 demonstrates that the concentration of vacancy-clusters is rather low compared to that of divacancies. Indeed, the increase of intensity I_1 with Sn content, reaching 80% at 13at.% of Sn (Fig. 4c), indicates that divacancies are the predominant type of point defects in GeSn. This result also provides clear evidence that divacancy is stable in GeSn at room temperature, which is the temperature at which the positron annihilation measurements were conducted. We note that the GeSn alloys composition was controlled during growth by varying the temperature of the samples from 330 °C (6.5 at.%) down to 300 °C (13 at.%). Here, one may argue that lowering the growth temperature may limit the mobility of vacancy complexes and consequently their interaction can become less probable, thus reducing the likelihood of the formation of larger vacancy clusters.

As mentioned above, τ_1 is independent of the Sn composition in the investigated range and always more than 85 ps higher than the 250-225 ps recorded for the Ge-VS. This may suggest that the divacancy structure is perhaps altered by the presence of Sn. Indeed, early reports on the interaction of Sn with simple defects in irradiated Ge provided evidence of an affinity of Sn atoms to attract vacancies in order to relief the stress in Ge lattice [6]. This attractive interaction between Sn and vacancies was also suggested based on *ab initio* calculations combined with emission channeling studies of Sn-implanted Ge [7]. Based on thermodynamic considerations, these studies confirmed that the isovalent Sn expectedly favors substitutional sites, but it can also trap vacancies. After trapping vacancies, Sn evolves to occupy the bound centered site under vacancy-split configuration.

- [1] A. F. Makhov, Sov. Phys.-Solid State **2** (1934).
- [2] M. Elsayed et al. J. Appl. Phys. **113** (2013) 094902.
- [3] K. Kuitunen et al., Phys. Rev. B **78** (2008) 033202.
- [4] J. Slotte et al. Phys. Rev. B **83** (2011) 235212.
- [5] M. Elsayed et al. Acta Mater. **100** (2015) 1.
- [6] I. Riihimäki et al. Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 181922.
- [7] S. Decoster et al. Phys. Rev. B **81** (2010) 155204.

Strukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtsolarzellen

T. Schneider¹, J. Troendle¹, R. Scheer¹, B. Fuhrmann², H. Leipner², F. Syrowatka²

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

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

Die Strukturierung von Dünnschichtsolarzellen hat zum Ziel, die Rekombination von Ladungsträgern in der Solarzelle zu reduzieren und die Lichteinkopplung zu erhöhen. Hierzu wurde im Berichtszeitraum ein hoch reflektierender Rückkontakt in einer Cu(In,Ga)Se₂ Solarzelle mit Nanostrukturen am Rückkontakt kombiniert. Dabei wurde auf die Laserinterferenz-Lithographie zurückgegriffen. SiO₂-Nanostrukturen wurden mithilfe eines Lift-off-Prozesses auf Mo beschichtete Glassubstrate aufgebracht. Diese dienen als Grundstruktur für das darauf abgeschiedene Al. Für eine feste Periode von 1,96 µm wurden unterschiedliche Strukturhöhen im Bereich von ca. 100 nm bis ca. 550 nm präpariert. Die Cu(In,Ga)Se₂ Schichtdicke betrug

hierbei ca. 560 nm. Von Interesse ist das Wachstum der einzelnen Schichten der Solarzelle auf den Nanostrukturen. Dieses bestimmt, inwiefern eine Strukturierung vom Rückkontakt auf die Vorderseite der Solarzelle übertragen werden kann. In **Abb. 1** sind exemplarisch die REM-Querschnitte für zwei Strukturen dargestellt. Gut zu sehen ist, wie die Oberflächenstruktur mit dem Aufbringen der einzelnen Materialien zunehmend abnimmt. Am deutlichsten ist dieser Effekt nach Aufbringen der CIGSe-Schicht sichtbar. Aus den Ergebnissen folgt, dass vor allem feine Nanostrukturen nur teilweise an die Vorderseite der Solarzelle übertragen werden können, selbst bei Cu(In,Ga)Se₂ Schichtdicken von ca. 500 nm.

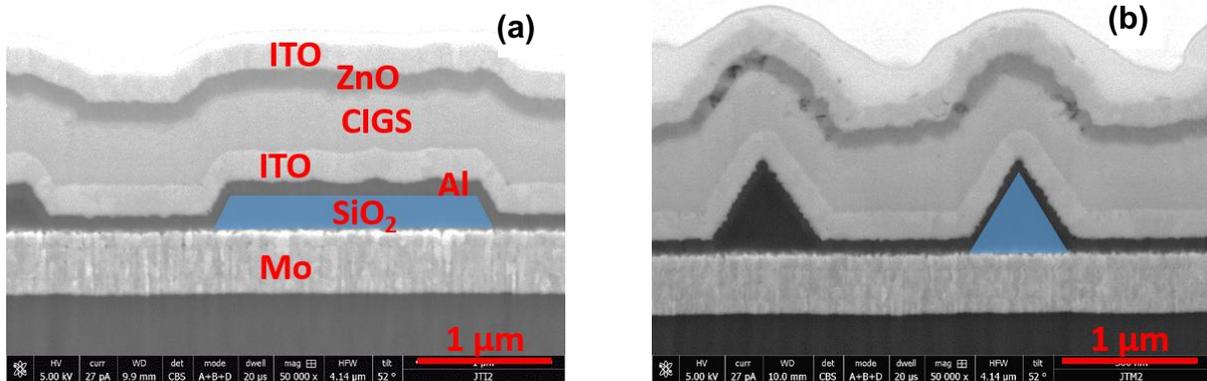


Abb. 1: REM-Querschnitte zweier Solarzellen mit unterschiedlicher Nanostrukturierung. a) 282 nm Strukturhöhe b) 771 nm Strukturhöhe

Aus einem weiteren Probensatz mit einer 600 nm dicken Cu(In,Ga)Se₂ Schichtdicke wurden EQE-Messungen durchgeführt. Die bestimmten Kurven sind in Abbildung 3a) dargestellt. Alle gezeigten Proben besitzen einen Al/ITO-Rückkontakt. Im Falle der unstrukturierten Probe ist ein deutliches Interferenzmaximum im Bereich von ca. 900 nm sichtbar. Dieses Merkmal ist bei der 101 nm hohen Struktur ebenfalls noch sichtbar, bei höheren

Strukturen verschwindet es. Dies ist zu erwarten, da mit der Strukturierung das Licht zunehmend gestreut wird und somit nicht alles Licht den gleichen Weg durch die Solarzelle zurücklegt, wie es im unstrukturierten Fall der Fall ist. Die Proben mit einer Strukturhöhe von 101 nm und 282 nm zeigen eine auffällige Verringerung der EQE über das gesamte Wellenlängenspektrum. Es wird hierbei vermutet, dass diese Verluste nicht auf eine verringerte opti-

sche Absorption zurückzuführen sind, sondern auf elektrische Verluste, z. B. durch eine Rückkontaktbarriere oder Fehler in der Strukturierung. Dieser Verdacht wird weiter bekräftigt, da solche Probleme bei diesen Strukturhöhen in einem weiteren Probensatz nicht auftraten (hier nicht dargestellt). Es ist zu vermuten, dass ohne diese elektrischen Verluste die 282 nm EQE-Kurve sich zwischen der 197 nm und 550 nm Kurve einordnen würde. Im Falle der 550 nm Struktur sind die optischen Ge-

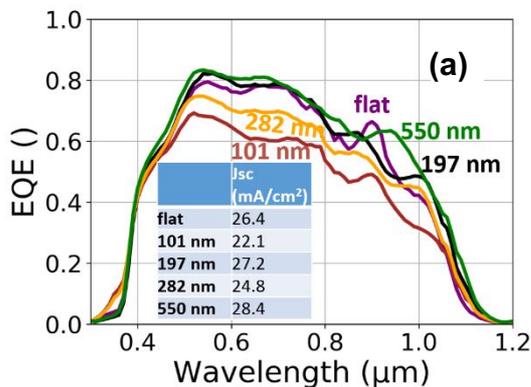
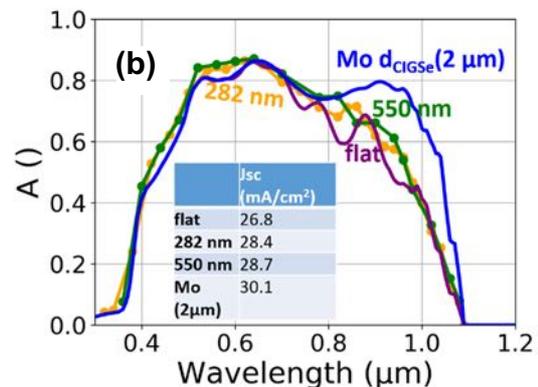


Abb. 2: a) EQE Messung an Proben mit nanostrukturiertem Rückkontakt mit einer Periodizität von $1,96 \mu\text{m}$ mit unterschiedlicher Strukturhöhe 101 nm (braun), 197 nm (schwarz), 282 nm (orange), 550 nm (grün) im Vergleich mit einer unstrukturierten Probe (lila).

Optische Simulationen sind notwendig, um den Gewinn in der Absorption zu verstehen. Hierzu wurde als Zwischenschritt ein Computerprogramm entwickelt, welches anhand eines einfachen Modells das Wachstum der einzelnen Schichten der Solarzellen auf der nanostrukturierten Oberfläche berechnet [1]. Die REM-Querschnitte dienen hierbei der Abstimmung des Modells auf das experimentell beobachtete Schichtwachstum. Das Schichtwachstum konnte hierbei erfolgreich nachempfunden werden. Ein Beispielquerschnitt ist in Abbildung 4a) zu sehen. Auf diese Weise kann im Weiteren auch für noch nicht realisierte Strukturen das Schichtwachstum vorausgesagt werden. Mithilfe des 3D-Abbildes der Proben wurden 3D optische Simulationen durch FDTD-Berechnungen durchgeführt. In Abbildung 3b) ist der bisherige Stand dieser Berechnungen zu sehen. Dargestellt ist hierbei die Absorption innerhalb der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht für die entsprechenden

winne vor allem oberhalb von 900 nm zu sehen. Aber auch im kurzwelligen Bereich sind Gewinne gegenüber der flachen Probe zu verzeichnen. Diese sind vermutlich auf verringerte Reflexionsverluste, aufgrund der auf die Frontseite übertragene Nanostruktur zurückzuführen. Insgesamt wurde durch die Strukturierung eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte um bis zu 2 mA/cm^2 erreicht im Vergleich zu einer flachen Probe mit Al/ITO-Rückkontakt.



b) Berechnete Absorption im CIGSe -Absorber. Zusätzlich zu den in a) genannten Strukturen ist ebenfalls die Absorption in einer Solarzelle mit einem $2 \mu\text{m}$ Absorber und einem Mo-Rückkontakt als Referenz dargestellt

Strukturen. Der Verlauf der Kurven ist sehr ähnlich zu den gemessenen EQE-Kurven. Abweichungen im langwelligen Bereich kommen vor allem durch die unterschiedlichen Bandlückenprofile zustande. Die Simulationen wurden mit einer konstanten Bandlücke berechnet. Der reale $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber weist jedoch den für 3-Stufen-Prozesse üblichen Doppelgradienten auf. Infolgedessen können auch langwelligere Photonen absorbiert werden im Gegensatz zur Simulation. Da aber abgesehen von dieser Ausnahme der Verlauf der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorption im Wesentlichen das Experiment widerspiegelt, ist davon auszugehen, dass die Simulationen das Problem korrekt wiedergeben. Der Gewinn durch die zusätzliche Strukturierung beträgt laut Simulationen bis zu $1,9 \text{ mA/cm}^2$. Dieser ist somit dem im Experiment beobachteten Ergebnis sehr ähnlich.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für dieses Probensystem ist die parasitäre Absorption in den ande-

ren Schichten der Solarzelle. Abbildung 4b) zeigt die bestimmte Absorption in den einzelnen Schichten einer Solarzelle mit einem 600 nm Absorber. Im langwelligen Bereich absorbiert die ITO-Diffusionsbarriere am Rückkontakt zusehends Licht. Um vergleichbare Stromdichten zu einer Solarzelle mit 2 μm Cu(In,Ga)Se₂ Schichtdicke zu erreichen, ist es notwendig, diese parasitären Verluste zu minimieren. Berechnungen zeigen, dass eine Reduktion der Dicke der ITO-Diffusionsbarriere von derzeit 250 nm auf 100 nm bereits im Falle einer unstrukturierten Solarzelle zu einem Gewinn von ca. 1,1 mA/cm² führen.

strukturen mit einer verringerten Periodenlänge von 1 μm entwickelt.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Projekts **Struktursolar II (03EK3570B)** durchgeführt.

[1] T. Schneider, R. Scheer: **Aluminum Based Back Reflectors for Ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with ITO Diffusion Barrier**. in: Proceedings 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference, *EU PVSEC* (2019) p. 684.

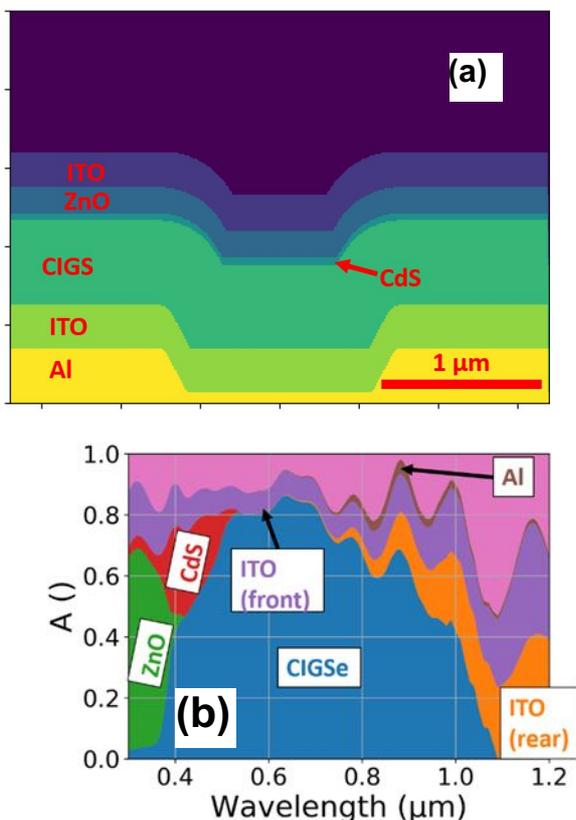


Abb. 3: a) Querschnitt einer 3D-Rekonstruktion einer Solarzelle mit nanostrukturiertem Rückkontakt für eine Strukturperiode von 1,96 μm und einer Strukturhöhe von 282 nm. b) Berechnete Absorption, aufgeschlüsselt für die einzelnen Solarzellenschichten für eine unstrukturierte Solarzelle.

In Kombination mit dem entwickelten Berechnungsprogramm sollen zukünftig die Strukturen systematisch variiert werden, um die für diese Strukturart optimale Konfiguration zu bestimmen. Des Weiteren werden bereits neue Rückkontakt-

Untersuchungen zur schädigenden Wirkung von niedrigintensiver optischer Strahlung an anorganischen Buntpigmenten in Bindemittelmatrizen

Charlotte Feneis¹, Hartmut S. Leipner², Sven Steinbach

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle/Fachhochschule Erfurt, Fakultät Gebäudetechnik und Informatik, 99085 Erfurt

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

³Fachhochschule Erfurt, Fakultät Gebäudetechnik und Informatik, 99085 Erfurt

Die hier vorgestellte Promotion hatte zum Ziel eine Untersuchungsmethodik zu entwickeln, durch welche eine durch optische Strahlung induzierte farbliche Veränderung von Pigment-(Bindemittel-)Systemen bestimmt werden kann. Um zu einer prinzipiellen Strukturierung der Methodik zu gelangen, wurden weitere die Farbechtheit potentiell beeinflussende Umweltparameter unberücksichtigt gelassen. Untersuchungsgegenstand war eine repräsentative Auswahl an mineralischen Buntpigmenten, welche auch als Malmittel gebunden in einem Zellulosebindemittel (Hydroxypropylcellulose) untersucht wurden. Die Bestrahlungsversuche wurden mit normiertem D65-Tageslicht und LED-Licht unterschiedlicher Spektralverteilung durchgeführt. Aus der Gesamtheit der generierten probenspezifischen Farbabstandskurven war es möglich, eine ideale Farbabstandskurve für mineralische Pigmente und ihre kennzeichnenden Phasen abzuleiten. Dabei ist besonders die sogenannte elastische Phase der idealen Kurve hervorzuheben, die für die Mehrheit der untersuchten Pigmente auf reversible Farbveränderungsprozesse in der Anfangsphase der Bestrahlung hindeutet. Es ließen sich außerdem charakterisierende Kurvenparameter festlegen, auf Grundlage derer ein Kategorisierungsschema zur optischen Strahlungsbeständigkeit von mineralischen Buntpigmenten entwickelt werden konnte. Bei Kenntnis der kompletten Farbabstandskurve eines beliebigen Mal- oder Farbmittels kann dadurch in Abhängigkeit von der einwirkenden Spektralfunktion eine differenzierte Festlegung der optischen Strahlungsbeständigkeit erfolgen.

Schwerpunkt der Arbeit war ferner die differenzierte Betrachtung der Strahlungsparameter Intensität,

Wellenlängenbereich und Spektralverteilung. Ein grundlegendes Ergebnis dieser Arbeit ist es, dass sich die Wirkungen von niedrigintensiver Strahlung nicht mit der von hochintensiver Strahlung durch das Reziprozitätsgesetz vergleichen lassen. Dies bedeutet, dass eine hohe Intensität in kurzer Zeit nicht zu der gleichen Farbveränderung führt, wie die Wirkung von niedriger Intensität über einen langen Zeitraum. Dadurch lassen sich aus Verfahren mit hochintensiver Strahlung keine Aussagen für den Fall einer niedrigintensiven Bestrahlung extrapolieren. Detaillierte Untersuchungen zur Intensitätsabhängigkeit der Farbveränderung im niedrigintensiven Strahlungsbereich in dieser Arbeit ergaben, dass diese Abhängigkeit nur in Ausnahmefällen zu berücksichtigen ist. Hingegen spielt die einwirkende Spektralverteilung eine entscheidende Rolle. Es konnte festgestellt werden, dass die schädigende Wirkung allgemein nicht exponentiell mit zunehmender Wellenlänge abnimmt und schädigende Wellenlängen für mineralische Pigmente variabel im gesamten optischen Strahlungsspektrum liegen können. Außerdem wurde bei der Untersuchung der spektralabhängigen Schädigung bei einer Reihe von Pigment-(Bindemittel-)Systemen ein Effekt beobachtet, der hier im übertragenen Sinn als *destruktive Interferenz* bezeichnet wird. Sind zu bestimmten schädigenden Wellenlängen weitere Wellenlängen im Strahlungsspektrum vorhanden, kann es unter Umständen zu einer Reduzierung der Schädigungswirkung kommen. Dem in dieser Arbeit gefundenen Effekt ist in folgenden Untersuchungen unbedingt weiter nachzugehen.

Des Weiteren wurde am Beispiel einiger auffallend strahlungssensibler Pigmente (Arsensulfid- und

Bleioxidpigmente) aufgezeigt, wie aus den ermittelten Farbabstandskurven spektrale Schädigungsbe-
reiche und durch Farbveränderungsrichtungen die
zu Grunde liegenden Schädigungsmechanismen
eingegrenzt werden können.

An allen untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Sys-
teme, welche eine signifikante Farbveränderung
durch Bestrahlung erfuhren, wurden Ramanunter-
suchungen durchgeführt. Es sollte dadurch generell
überprüft werden, inwiefern die Ramanspektrosko-
pie als Nachweismethode einer optischen Strah-
lungsschädigung dienen kann. Darüber hinaus
wurde für ausgewählte Fälle explizit nach Kausalzu-
sammenhängen zwischen den durch optische
Strahlung induzierten molekularer Veränderungen
und den phänomenologisch bestimmten Farbverän-
derungen gesucht.

Insgesamt konnte mit Hilfe der Ramanspektrosko-
pie eine strahlungsinduzierte molekulare Farbver-
änderung für alle Halbleiterpigmente (bis auf Men-
nige) nachgewiesen werden. Bei mäßig stabilen
Pigmenten, deren Struktur mit der Molekülorbital-
oder Ligandenfeldtheorie (Grün-Blaupigmente) er-
klärt wird, konnten mit der Ramanspektroskopie hin-
gegen keine Veränderungen in den Molekülschwin-
gungen detektiert werden. Auf Grund dessen müs-
sen in Zukunft weitere Analysemethoden Anwen-
dung finden, um für alle möglichen Pigment-(Binde-
mittel-)Systeme zu einer eindeutigen und grund-
legenden Beschreibung der durch optische Strah-
lung ausgelösten molekularen Vorgänge zu kom-
men.

Grundsätzlich stellt die hier entwickelte Untersu-
chungsmethodik ein „Basisverfahren“ dar, auf wel-
chem zukünftige Untersuchungen aufbauen kön-
nen. Durch ihre Konzeptionierung lässt sie sich um
relevante Umgebungsparameter und zu beliebigen
Malsystemen erweitern. Letztendlich konnte gezeigt
werden, dass der gewählte interdisziplinäre Ansatz
sowohl zu einem elementaren Verständnis der
Schädigungsprozesse als auch zu praxisorientier-
ten Anwendungen führen kann.

**Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer inter-
disziplinären Promotion am IZM der MLU in Koopera-
tion mit der Fachrichtung Gebäude- und Energietechn-
ik der Fachhochschule Erfurt durchgeführt.**

**Relevante Veröffentlichungen im Rahmen der Promo-
tion:**

C. Feneis, S. Steinbach, H. Leipner: *Investigations of
the influence of LED light on the colour stability of
mineral pigments in cellulose binder*. J. Mater. Sci.
Appl. **5** (2019) 35.

C. Feneis, S. Steinbach: *Untersuchungen zur Licht-
schädigung an mineralischen Pigmenten Farben im
Laufe der Zeit*. Bauphysik **40** (2018) 214. DOI
10.1002/bapi.201810022

Farbabstandsmessungen an Bleioxidpigmenten

Antonia Rieche¹, Charlotte Feneis², Hartmut S. Leipner¹

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

²Fachrichtung Gebäude- und Energietechnik, Fachhochschule Erfurt, 99085 Erfurt

Am Beispiel der drei bleioxidhaltigen Pigmente Mennige, Bleizinn Gelb I und Neapelgelb sollte die schädigende Wirkung von optischer Strahlung untersucht werden. Es wird erwartet, dass die wasserunlöslichen Farbmittel durch optische Strahlungseinflüsse eine Farbveränderung erfahren.

Um Pigmente als Farbmittel verwenden zu können, werden die Pigmentteilchen durch Bindemitteln sowohl aneinander als auch an den Untergrund gebunden. In den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurden die Bindemittel Hautleim und Hydroxypropylcellulose sowie eine Acryldispersion als Haftgrund verwendet. Die Pigment-Bindemittel-Mischungen wurden auf Glasobjektträger aufgetragen und durch eine blaue LED, eine normierte D65-Tageslichtlampe und eine Xenondampflampe bestrahlt. Um eine Farbveränderung nachweisen zu können, wurden die Farbkoordinaten (hier: Lab-Farbraum) der Proben mit Hilfe der Remissionsspektroskopie ermittelt. Durch Vergleich zweier Farbkoordinaten für unterschiedliche Bestrahlungszustände kann der sogenannte Farbabstand bestimmt werden, welcher ein Maß für die Farbveränderung darstellt [1]. Zusätzlich erfolgte die Untersuchung der Farbveränderung auf molekularer Ebene durch Raman- und EDX-Spektroskopie.

Nach *Hilbert* steht die durch Bestrahlung erzeugte Farbveränderung (Farbabstand) in einem nichtlinearen Zusammenhang mit der einwirkenden Energiedichte [2]. Ab einer bestimmten Energiedichte geht die Farbabstandskurve in einen Gleichgewichtszustand über, ab dem keine weitere Farbveränderung des Pigments bzw. Farbmittels mehr zu erwarten ist.

Die Ergebnisse der Untersuchungen konnten die erwartete Abhängigkeit des Farbabstandes von der Energiedichte nachweisen. Die Auswertung der für die untersuchten Bleioxidpigmente aufgenommenen Farbabstandskurven ergab im betrachteten Bestrahlungszeitraum eine deutlich höhere Farbveränderung von Mennige (Pb_3O_4) im Vergleich zu den Pigmenten Bleizinn Gelb I ($\text{Pb}_2(\text{SbO}_4)$) und Neapelgelb ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$). Durch EDX-Analyse konnte nachgewiesen werden, dass durch den optischen Strahlungseinfluss eine Umwandlung von Mennige in Bleioxid (PbO_2) stattgefunden hat (Tab. 1). Dieses Ergebnis deckt sich mit anderen Untersuchungen zu Degradationsprozessen von Mennige [3].

Mennige	O [%]	Pb [%]
Pb_3O_4	57,14	42,86
PbO_2	66,67	33,33
unbestrahlt	52	48
bestrahlt (Xenon)	67	33

Tab. 1: Prozentuale Anteile von Sauerstoff und Blei von Pb_3O_4 und PbO_2 und die Anteile aus dem aufgenommenen EDX-Spektrum von Mennige auf Acryldispersionshaftgrund im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit einer Xenondampflampe.

[1] E. Lübke: *Farbempfindung, Farbbeschreibung und Farbmessung*. Springer Vieweg 2013.

[2] G. S. Hilbert: *Sammlungsgut in Sicherheit*. Berlin: Mann 2002.

[3] F. Vanmeert, G. Van der Snick, K. Janssens: *Angew. Chem.* **127** (2015) 3678.

Beschichtungs- und REM-Untersuchung von Titan-Komposit-Materialien für Bipolarplatten für die Wasserelektrolyse

Maria Gaudig¹, Oliver Zielinski², Abu B. Nassr³, Wolfram Münchgesang³, Frank Syrowatka⁴, Stefan Schweizer¹, Thorsten Hickmann², Ralf B. Wehrspohn¹

¹ μ MD-Gruppe, Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle (Saale)

² Eisenhuth GmbH & Co. KG, 37520 Osterode am Harz

³ Fraunhofer Institut für Mikrostrukturen von Werkstoffen und Systemen (IMWS), 06120 Halle (Saale)

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

Im Rahmen des „Bimeb“-Projekts wurden hochgefüllte, leitfähige Titan-Komposite entwickelt, die für Bipolarplatten in Elektrolysezellen als kostengünstige Alternative zu Titan-Bipolarplatten verwendet werden können. Dazu wurde das Kompositmaterial am IZM mikroskopisch untersucht und mit Titan durch einen Sputterprozess beschichtet. Die Beschichtung dient dabei als Korrosionsschutz während der Elektrolyse, welches durch elektrochemische Korrosionstests bestätigt werden konnte.

Eine Komponente in *Proton Exchange Membrane*-(PEM)-Elektrolyseuren sind sogenannte Bipolarplatten (BP). Diese dünnen Metallplatten fungieren als Stromab- und -zuleiter und separieren physisch die einzelnen elektrochemischen Zellen in einem *Stack* voneinander. Sie müssen u. a. ausreichend leitfähig ($> 100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), mechanisch stabil (Biegefestigkeit $> 25 \text{ MPa}$) und antikorrosiv (Korrosionsstromdichte $< 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) sein [1]. Zurzeit werden als Material Titan (Ti) oder beschichtete Edelstähle eingesetzt, die teuer in der Anschaffung und Verarbeitung sind. Aus diesem Grund werden kostengünstige Alternativen gesucht [2,3]. Die Firma Eisenhuth hat dazu ein hochgefülltes, leitfähiges Ti-Komposit entwickelt: ein Verbundwerkstoff aus Titan und dem Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF). In Kooperation mit der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (MLU) und dem Fraunhofer Institut für Mikrostrukturen von Werkstoffen und Systemen (IMWS) wurde dieses Material hinsichtlich der Anwendung als BP in PEM-Zellen untersucht.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) am IZM konnte die Mikrostruktur des Ti-Komposits analysiert werden. Um Aufladungseffekte durch das nicht-leitfähige Polymer zu vermeiden, wurde

der *Environmental scanning electron microscope*-(ESEM)-Modus am „Phillips XL30 ESEM FEG“-Gerät bzw. eine niedrigere Hochspannung von 5 kV am „Versa 3D DualBeam“-Mikroskop von FEI für eine bessere Auflösung gewählt. Charakteristische Aufnahmen sind in Abbildung 1 für eine Komposit-Probe zusehen. Im linken Bild ist im Sekundär-Elektronen-(SE)-Modus die Oberflächentopologie mit dem faserartigen Polymer sehr gut aufgelöst zuerkennen. Im Rückstreu-Elektronen-(BE)-Modus, im rechten Bild, kann der Materialkontrast zwischen den „hellen“ Metallpartikeln und dem „dunklen“ Polymer gut unterschieden werden. Die Titanpartikelgröße liegt dabei in einem Bereich zwischen 1 und 100 μm . Mit den Aufnahmen im BE-Modus konnte des Weiteren die Oberflächenzusammensetzung mit der Software ImageJ analysiert und quantifiziert werden.

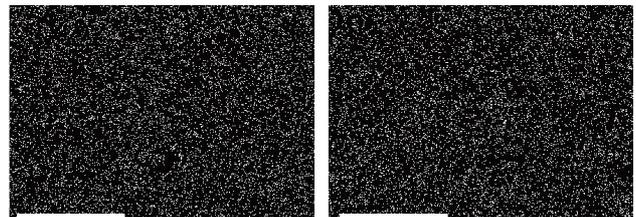


Abb. 1: ESEM-Aufnahme einer Ti-Komposit-Probe mit 80 wt.-% Ti. Dargestellt ist derselbe Bildausschnitt, links mit einem Sekundär-Elektronen-Detektor, rechts mit einem Rückstreuerelektronen-Detektor aufgenommen.

Als Schutzschicht gegen Korrosion wurde eine Ti-Sputterbeschichtung auf den Ti-Komposit-Proben an der PECS (Precision ion polishing system) von Gatan aufgebracht. Hierzu wurden Ti-Schichten mit 500 nm und 1 μm Dicken abgeschieden. Um das Ti-Target bei der Abscheidung nicht zu überhitzen,

wurde die Beschichtungsroutine nach jeweils 50 nm abgebrochen und nach kurzer Abkühlzeit wieder gestartet. Folgende Parameter wurden während der Beschichtung eingestellt:

- Energie der Argon-Ionen: 10 keV,
- Probenrotation: 40 rpm und
- Winkel zwischen Probe und Target: 50°.

Das Schichtwachstum beträgt etwa 0,14 nm/s. In Abbildung 2 ist eine REM-Aufnahme einer beschichteten Ti-Komposit-Oberfläche dargestellt, die homogen und konform ist und die Oberfläche vollständig abdeckt. Basierend auf diesem Rezept wurden weitere Abscheidungen an Proben mit größeren Flächen an einer hierfür geeigneten Sputteranlage am Fraunhofer IMWS durchgeführt.

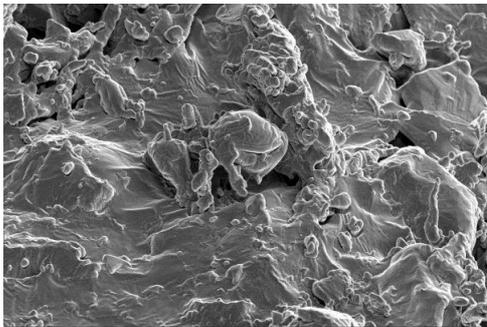


Abb. 2: REM-Aufnahme einer Ti-Komposit-Oberfläche nach der Ti-Sputterbeschichtung (Schichtdicke: 1 µm).

Die Proben wurden anschließend elektrochemisch am IMWS untersucht. Dazu wird das Material in einer Sauerstoff-gesättigten 0,5-M-H₂SO₄-Lösung bei einer Temperatur von 60 °C getaucht und mittels eines standardisierten 3-Elektroden-Aufbaus potentiodynamisch und chronopotentiometrisch untersucht. Als wesentliches Ergebnis wird mit diesen Messungen die Korrosionsrate des Materials ermittelt. Hinsichtlich der Anwendung sollte diese so gering wie möglich sein, um korrosionsbedingten Materialabtrag an der BP zu vermeiden. In Abbildung 3 sind die Korrosionsraten für unbeschichtete (grün) und beschichtete (orange) Ti-Komposite sowie für eine Ti-Referenz (blau) dargestellt. Hier zeigt sich zum einen, dass die Raten für die Kompositmaterialien im Vergleich zur Referenzprobe in der gleichen Größenordnung liegen. Des Weiteren lässt sich tendenziell eine leichte Verringerung der

Korrosionsrate durch die Ti-Beschichtung beobachten. Die geringste Korrosionsrate wurde für eine BP mit einer 1 µm Titanschicht gemessen. Inwiefern diese Abnahme signifikant ist, kann nach diesen Tests nicht abschließend beurteilt werden; dazu müssen noch weitere Untersuchungen erfolgen.

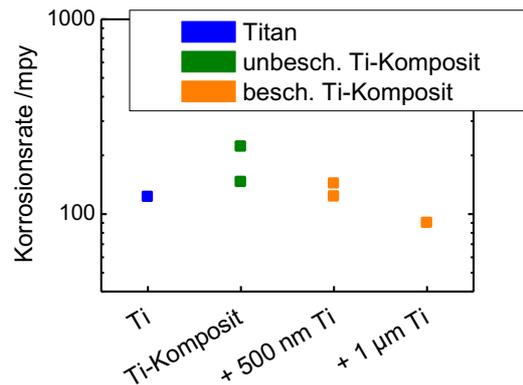


Abb. 3: Korrosionsrate (in mils per year) nach chronopotentiometrischen Belastungstests.

[1] U. S. Department of Energy, *Multi-year research, development, and demonstration plan: Fuel cells*, Washington, DC, https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/10/f33/fcto_myrrdd_fuel_cells.pdf (zuletzt geprüft am 28.2.2020) 2016.

[2] A. S. Gago et al.: *J. Power Sources* **307** (2016) 815.

[3] M. Langemann: *Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse*. RWTH Aachen 2016.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des „Bimeb“-Projekts (16KN045250), gefördert durch das Zentrale Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM) des BMWi, durchgeführt. Partner sind die Firma Eisenhuth und das Fraunhofer IMWS.

Relevante Preise:

IQ Innovationspreis Halle 2020 für die Innovation „Bipolarplatten aus Ti-Komposit für die Wasserstoff-Elektrolyse“



Kompositschichten aus P(VdF-HFP), LiTfSI und LLZO als Elektrolytschicht für Li-Ionen Batterien

Johann Holz¹, Lena Mathies¹, Robert Schlegel², Hartmut S. Leipner¹

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

²enspring GmbH, Weinbergweg 23, 06120 Halle

In Kompositschichten werden die elektrischen Eigenschaften von flexiblen Polymerschichten durch die Zugabe von funktionalen Additiven modifiziert, um den Einsatz in Feststoffakkumulatoren zu ermöglichen. Der Vorteil der Feststoffelektrolytschicht liegt in der chemischen Stabilität des Materials gegenüber metallischem Lithium. Wird Lithium als Anodenmaterial genutzt sind höhere Energiedichten und größere Kapazitäten der Lithiumionenbatterien erreichbar.

Im Zuge des INZELL-Projektes wurden, aufbauend auf den Erkenntnissen zur Modifizierung von Polymerschichten mit Lithiumsalz (letzter Jahresbericht), Kompositschichten aus P(VdF-HFP), Lithiumsalz (LiTfSI) und Lithiumlanthanzirkoniumoxid (LLZO)-Partikeln hergestellt und charakterisiert. Die Schichten wurden in der Linearbeschichtungsanlage mittels Rakelverfahren aus Acetonsuspensionen hergestellt und in Bezug auf ihre elektrischen, sowie strukturellen Eigenschaften untersucht.

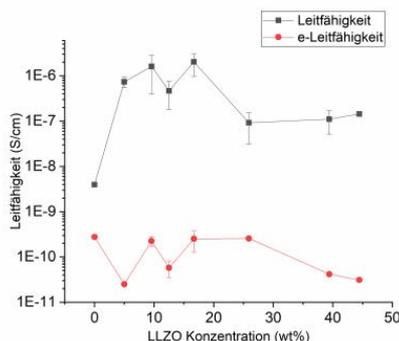


Abb. 1: Leitfähigkeiten der Kompositschichten in Abhängigkeit der Partikelkonzentration bei konstantem Salzgehalt.

Die Zugabe von LLZO-Partikeln hat einen Einfluss auf die Leitfähigkeiten der Kompositschichten (siehe Abb. 1). Eine optimale Partikelkonzentration scheint schon bei 10-20 Gew.-% erreicht zu sein.

Das deutet darauf hin, dass Leitfähigkeitspfade nicht durch perkolierende Partikel, sondern im Bereich der Grenzflächen von Polymer und Partikeln vorliegen. Eine Erhöhung der Salzkonzentration bei einem konstanten LLZO-Gehalt von 17 Gew.-% führt zu einer weiteren Steigerung der Leitfähigkeit (siehe Abb. 2). Während die Leitfähigkeit der Kompositschichten durch eine optimierte Zusammensetzung über mehrere Größenordnungen gesteigert werden kann, bleibt die Elektronenleitfähigkeit niedrig und zeigt keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung (siehe Abb. 1 und 2).

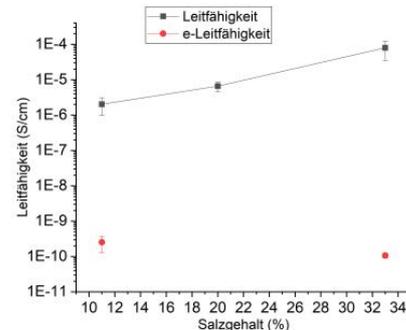


Abb. 2: Leitfähigkeiten der Kompositschichten in Abhängigkeit der Salzkonzentration bei konstantem LLZO Gehalt von 17Gew.-%.

Die Schichten zeigen eine homogene Partikelverteilung und keine Hinweise auf Agglomeration. Während die Partikel ihre Struktur durch die Einbettung in die modifizierte Polymermatrix nicht verändern, scheint die alkalische Umgebung der Suspensionen zu einer chemischen Modifikation des Polymer zu führen, deren Auswirkung noch weiter untersucht wird.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des INZELL-Projekts in Zusammenarbeit mit der enspring GmbH durchgeführt. Das Projekt wird durch das Land Sachsen-Anhalt und die enspring GmbH finanziert.

Funktionale Additive in polymerbasierten Li-Ionen-Batterien

Lena Mathies¹, Robert Schlegel², Hartmut S. Leipner¹

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

²enspring GmbH, Weinbergweg 23, 06120 Halle

In Komposittschichten werden die elektrischen Eigenschaften von flexiblen Polymerschichten durch die Zugabe von funktionalen Additiven modifiziert, um den Einsatz in Feststoffakkumulatoren zu ermöglichen. Ziel ist die Kombination von unterschiedlichen modifizierten Schichten mit den nötigen Eigenschaften zu einer polymerbasierten Lithiumionenbatterie.

Um in den Kathodenschichten eine größtmögliche Aktivität zu erreichen, werden kleine Partikel von Lithiumeisenphosphat (LFPO) in eine modifizierte Copolymermatrix eingebettet. Durch die Zugabe von LiTfSI und carbon black wird die Leitfähigkeit des Copolymers P(VdF-HFP) für Lithiumionen und Elektronen erhöht. Durch die kleinen Partikelgrößen sind die Diffusionswege für Lithium im aktiven Kathodenmaterial geringer. Für die Schichten, die mittels Rakelverfahren in der Linearbeschichtungsanlage aus Suspensionen hergestellt werden, wurden Aceton und Methylethylketon (MEK) als Lösemittel getestet.

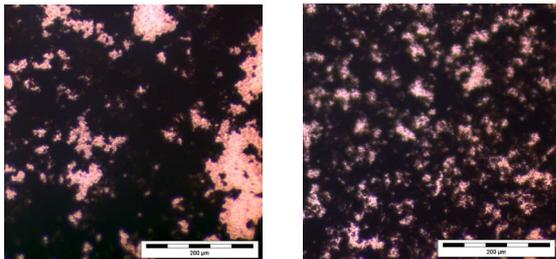


Abb. 1: Lichtmikroskopieaufnahmen von Komposittschichten aus Aceton- (links) und MEK-Suspension (rechts).

Für den Einsatz als Kathode ist eine homogene Verteilung der Partikel wichtig. Die Schichten, die aus MEK-Suspension hergestellt wurden, zeigen eine homogenere Verteilung des aktiven Kathodenmaterials in der Polymermatrix (Abb. 1) und zeigen deutlich schmalere Redoxpeaks für die Ein- und Auslagerung für Lithium (Abb. 2). MEK eignet sich besser für die Herstellung der Kathodenschichten.

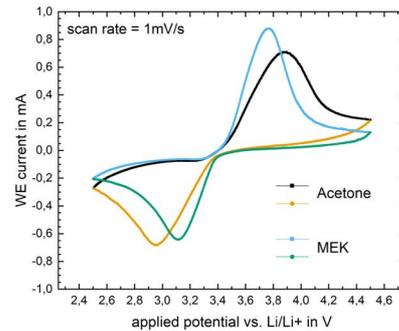


Abb. 2: Zyklovoltammetrische Messung mit Lithium als Gegenelektrode an Kathodenschicht hergestellt aus unterschiedlichen Lösemittelsuspensionen mit 50Gew.-% LFPO.

Mit Hilfe des Rakelverfahrens konnten aus MEK-Suspensionen erfolgreich Kombischichten aus polymerbasierten funktionalisierten Schichten hergestellt werden. Abb. 3 zeigt ein Sekundärelektronenbild des Querschnitts durch eine Kombischicht aus Kathode und Elektrolyt. Die Schichten haben eine Dicke von etwas mehr als 10 µm und mischen sich untereinander nicht.

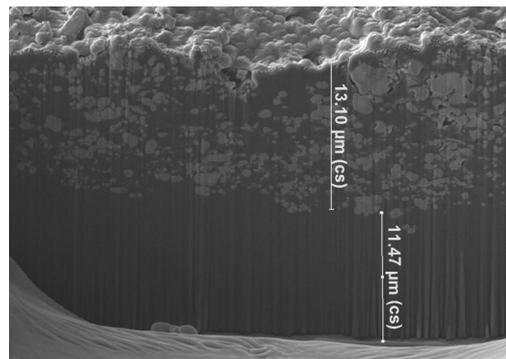


Abb. 3: Sekundärelektronenbild eines Querschnitts durch eine Kombischicht aus Kathode (oben) und Elektrolyt (unten).

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des INZELL-Projekts in Zusammenarbeit mit der enspring GmbH durchgeführt. Das Projekt wird durch das Land Sachsen-Anhalt und die enspring GmbH finanziert.

Biologisch abbaubare Partikel über Einkapsulierungsmethoden: Emulsions-/Evaporationsverfahren und 3D-Printing

Harald Rupp, Wolfgang H. Binder

Makromolekulare Chemie, Bereich für Technische und Makromolekulare Chemie, Institut Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 4, 06120 Halle.

Die Einkapsulierung von pharmazeutisch aktiven Substanzen im unteren Bereich der Nanometerskala (50-500 nm) repräsentiert eine immer noch persistierende Herausforderung in Bezug auf homogene Kapselgröße, Schalendicke, Stabilität und Materialkombinationen. Die Partikelgrößenverteilung und die Interaktionen zwischen flüssigem, hydrophoben Kern und Polymerhülle benötigen daher eine stetige Weiterentwicklung, um dem Anspruch in Medizin um modernen Materialien gerecht zu werden. In diesem Projekt wurden Methoden zur Einkapsulierung entwickelt, basierend auf bekannten Methoden und neuen 3D-Druck-Methoden. Für die Kapselhüllen wurden biologisch abbaubare Polymere wie Poly(L-lactid) und Poly(ϵ -caprolacton) getestet.

Die Einkapsulierung mit Hilfe traditioneller Methoden beruht auf dem Verdampfen eines Lösungsmittels aus der Emulsion, als auch der Phasenseparation zwischen dem Polymer und dem flüssigen Kern. Zu Beginn sind beide Komponenten in einem guten Lösungsmittel (DCM, CHCl_3) gelöst und werden in eine Öl-in-Wasser Emulsion weiter verarbeitet. Eine stabile Mikroemulsion wird gebildet und mit Ultraschall in eine Nanoemulsion verkleinert. Im letzten Syntheseschritt wurde das organische Lösungsmittel über Nacht verdampft. Die entstehenden Nanokapseln werden auf ihre Größe, Verteilung, Einkapsulierungseffektivität und Gefrier-trocknungseigenschaften untersucht.

In Abbildung 1 sind gefriergetrocknete PLLA Kapseln mit einer flüssigen Limonenfüllung gezeigt. Sie haben eine Größe von 120 ± 40 nm, basierend auf der SEM-Abbildung. Direkt nach der Synthese und vor dem Gefrier-trocknen haben die Kapseln eine Größe von 160 ± 40 nm (gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung).

Generell konnten Kapseln mit Größen unter 300 nm erhalten werden. Die traditionelle Einkapsulierungsmethode ist ein einfacher und gut skalierbarer Prozess, um Nanokapseln herzustellen.

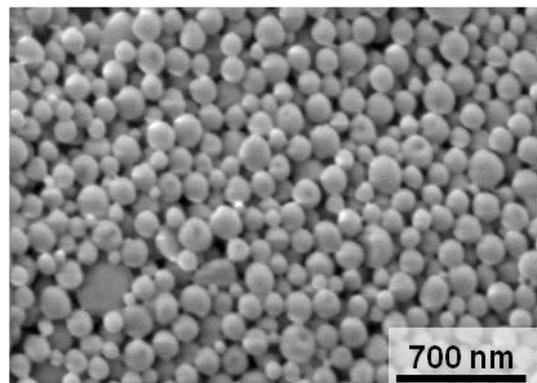


Abb. 1: SEM-Bild von gefriergetrockneten PLLA Kapseln mit einer Limonenfüllung.

Ein weiterer Teil des Projektes befasste sich mit 3D-Druckverfahren, um Kapseln möglichst schonende und mit biologisch abbaubaren Polymeren herstellen zu können. Kritisch ist hier die Entwicklung von flüssigen Polymeren als Wandmaterial, die in Folge einem 3D-Printprozess unterworfen werden können. Die Möglichkeit Schichten konsequent über verschiedene Druckeinlässe aufzubauen wurde im vorliegenden Projekt untersucht. Hintergrund ist der stetig wachsende Markt und die zunehmend billigeren Drucktechnologien, die eine gestiegene Anwendungsbreite solcher Druckverfahren auch im Verkapselungsbereich sinnvoll erscheinen lassen. Mit Hilfe beider Techniken konnten Multi-Komponenten-Materialien entwickelt werden, basierend auf kleine Kern-Hülle Kapseln, die in einem Zweistufenprozess 3D-gedruckt werden.

Mit der Nutzung eines zweiköpfigen Drucker-Setups (Fused-deposition-modeling und Inkjet Druckköpfe) wurden mikrometer-große „Kapseln“ (100-800 µm) gefertigt. Zuerst wurden Kapselsysteme mit Modellflüssigkeiten und PCL gedruckt, um die Druckparameter zu optimieren. Als Machbarkeitsstudie wurde das Konzept der „Click-Reaktion“ in Selbstheilungsanwendungen angewendet, wobei PCL-Komposite (Nano- und Mikrofillern) mit reaktiven Flüssigkeiten kombiniert wurden. Die neu entwickelten Komposite können für Post-printing und Schadensvisualisierung verwendet werden.

1. D. Döhler, J. Kang, C. B. Cooper, J. B. H. Tok, H. Rupp, W. H. Binder, Z. Bao: **Tuning the Self-Healing Response of Poly(dimethylsiloxane)-based Elastomers**. ACS Appl. Polymer Mater. **2** (2020) 4127. DOI 10.1021/acsapm.0c00755

2. H. Rupp, D. Döhler, P. Hilgeroth, N. Mahmood, M. Beiner, W. H. Binder: **3D Printing of Supramolecular Polymers: Impact of Nanoparticles and Phase Separation on Printability**. Macromol. Rapid Com. **40** (2019) 1900467. DOI 10.1002/marc.201900467

3. A. S. Nia, W. H. Binder: **Graphene as initiator/catalyst in polymerization chemistry**. Progr. Polymer Sci. **67** (2017) 48.

4. S. Rana, D. Döhler, A. A. Nia, M. Nasir, M. Beiner, W. H. Binder: **“Click”-Triggered Self-Healing Graphene Nanocomposites**. Macromol. Rapid Commun. **37** (2016) 1715.

5. A. S. Nia, S. Rana, D. Döhler, F. Jirsa, A. Meister, L. Guadagno, E. Koslowski, M. Bron, W. H. Binder: **Carbon-Supported Copper Nanomaterials: Recyclable Catalysts for Huisgen [3+2] Cycloaddition Reactions**. Chem. Eur. J. **21** (2015) 10763.

6. A. S. Nia, S. Rana, D. Döhler, W. Osim, W. H. Binder: **Nanocomposites via a direct graphene-promoted “click”-reaction**. Polymer **79** (2015) 21.

7. A. S. Nia, S. Rana, D. Döhler, X. Noifalisse, A. Belfiore, W. H. Binder: **Click chemistry promoted by graphene supported copper nanomaterials**. Chem. Commun. **50** (2014) 15374.

8. A. S. Nia, C. Enders, W. H. Binder: **Hydrogen-Bonded Perylene/Terthiophene-Materials: Syn-**

thesis and Spectroscopic Properties. Tetrahedron **68** (2012) 722.

9. A. Olubummo, M. Schulz, R. Schöps, J. Kressler, W. H. Binder: **Phase Changes in Mixed Lipid/Polymer Membranes by Multivalent Nanoparticle Recognition**. Langmuir **30** (2014) 259.

10. S. Chen, W. H. Binder: **Controlled copolymerization of n-butyl acrylate with semifluorinated acrylates by RAFT polymerization**. Polym. Chem. **6** (2015) 448.

11. Y. Zhao, D. Döhler, L.-P. Lv, W. H. Binder, K. Landfester, D. Crespy: **Facile Phase-Separation Approach to Encapsulate Functionalized Polymers in Core-Shell Nanoparticles**. Macromol. Chem. Phys. **215** (2014) 198.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Leistungszentrum „System- und Biotechnologie“ (Uni-CBS1) durchgeführt, als auch DFG SFB TRP 102 / TP A03, DFG BI 1337/14-1 und BAT4EVER Projekt.

Relevante Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

H. Rupp, D. Döhler, P. Hilgeroth, N. Mahmood, M. Beiner, W. H. Binder: **3D Printing of Supramolecular Polymers: Impact of Nanoparticles and Phase Separation on Printability**. Macromol. Rapid Com. **40** (2019) 1900467. DOI 10.1002/marc.201900467

D. Döhler, J. Kang, C. B. Cooper, J. B. H. Tok, H. Rupp, W. H. Binder, Z. Bao: **Tuning the Self-Healing Response of Poly(dimethylsiloxane)-based Elastomers**. ACS Appl. Polymer Mater. **2** (2020) 4127. DOI 10.1021/acsapm.0c00755

H. Rupp, W. H. Binder: **3D-printing of core-shell capsule composites for post-reactive and damage sensing applications**. Adv. Mater. Technol. **5** (2020) 2000509. DOI: 10.1002/admt.202000509

E-Feld-induzierte Änderung der Phasenzusammensetzung in P(VDF-HFP)-Schichten in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels

Till Mälzer^{1,3}, Lena K. Mathies¹, Stefan Ebbinghaus² und Hartmut S. Leipner¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06099 Halle (Saale)

²Institut für Chemie, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06099 Halle (Saale)

³enspring GmbH, 06120 Halle (Saale)

Bei der Entwicklung leistungsfähigerer Folienkondensatoren stellt das Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) wegen seiner deutlich höherer relativen Permittivität, eine vielversprechende Alternative zu konventionellen Polymer-Dielektrika aus biaxial gestrecktes Polypropylen (BOPP) dar [1,2].

Je nach Anordnung der bipolaren Monomereinheit CH₂-CF₂ des Polymers PVDF (Polyvinylidenfluorid) werden vier verschiedene Kettenkonformationen (α , β , γ , δ) beschrieben, deren kristalline Einheitszelle unipolar (α) oder polar (β , γ , δ) sind [2,3].

Hexafluorpropen (HFP) als Copolymer dient der Modifizierung des PVDF, um unter anderem die Kristallinität zu senken und es dadurch in polaren Lösungsmitteln lösbar zu machen [4].

Zur Lösung des P(VDF-HFP) (6 %wt HFP) Granulats wurden die Lösungsmittel Methylethylketon (MEK), Aceton, Dimethylformamid (DMF) und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) verwendet.

Die Polymer-Schichten wurden per Raketelbeschichtung hergestellt. Die resultierende Schichtdicke beträgt 6 μm . Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Lösungsmittel (Aceton + MEK hoch; DMF + NMP niedrig) wurden verschiedene Trocknungsbedingungen gewählt (kurz: Raumtemperatur für Aceton- und MEK-Lösungen und hohe Temperaturen ($\sim 80^\circ\text{C}$) für DMF- und NMP-Lösungen), um möglichst homogene und geschlossene Schichten zu erhalten.

Die Polung der Schichten erfolgte über eine modifizierte Sawyer-Tower Schaltung mit 10 bipolaren Zyklen bei 250 MV/m. Die dynamischen differenzkalorimetrischen Messungen (DSC) erfolgten an einem Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter Model DSC7 mit einer Temperaturrampe von 10

K/min. Raman-Untersuchungen erfolgten an einem Dilor LabRam Mikroskop mit einem HeNe-Laser.

Abb. 1 zeigt die REM-Aufnahmen der Polymer-schicht-Oberfläche. Die höhere Trocknungsgeschwindigkeit der Aceton- und MEK Lösungen führt zu einer homogenen Oberflächenstruktur mit kleinen kristallinen Strukturen, wobei die Schichten der langsam trocknenden DMF- und NMP-Lösungen große semikristalline Überstrukturen (Sphärolithe) aufweisen.

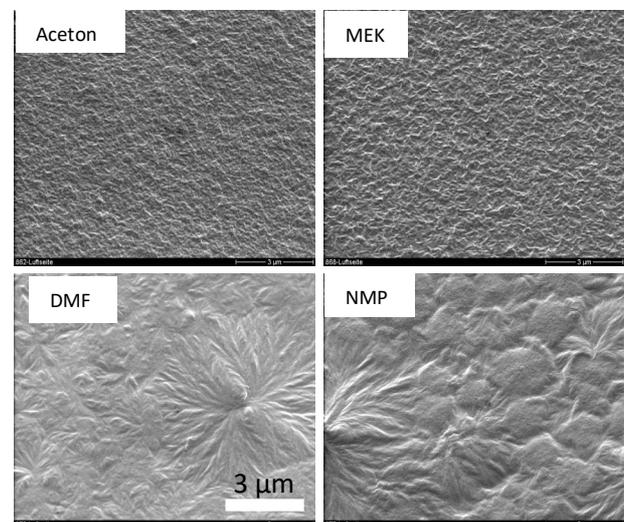


Abb. 1: Rasterelektronenaufnahme der Luftseite der jungfräulichen Polymer-Schichten aus Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Thermogrammverläufe der Schichten (Abb. 2) zeigen eine ähnliche Form und keine Schmelzpeaktemperatur-Unterschiede. Die aus der Fläche unter den Kurven ermittelte Kristallinität [5] ist mit 48 (+ 8) % für Schichten aus Aceton- und MEK-Lösungen etwas höher als für die Schichten aus DMF- und NMP-Lösungen mit 40 (+ 8) %.

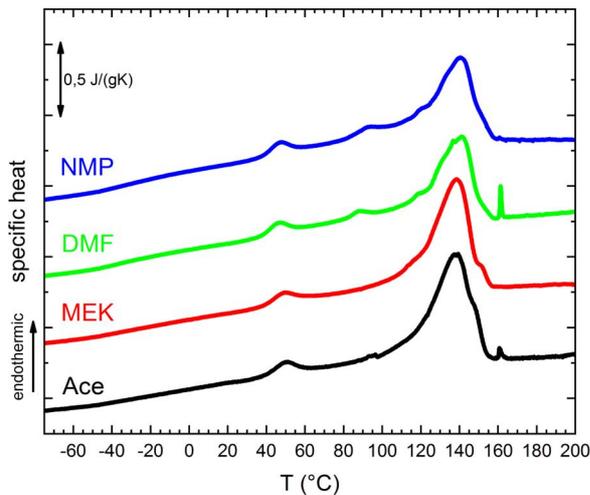


Abb. 2: Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) der jungfräulichen Polymer-Schichten aus Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Im Raman Spektrum liegt eine signifikante Bande der α -Phase liegt bei 794 cm^{-1} und der γ -Phase bei 837 cm^{-1} [6]. Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen zeigen einerseits, dass die Herstellungsbedingungen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung haben (schwache/starke Intensität der γ -Bande bei Schichten aus Aceton und MEK / DMF und NMP) (Abb. 3). Und andererseits, dass das Polen unterschiedlichen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der verwendeten Lösungsmittel nimmt (kaum Veränderung in Schichten aus Aceton und MEK, deutlicher Anstieg der Intensität der γ -Bande und Abnahme der α -Bande in Schichten aus DMF und NMP) (Abb. 3).

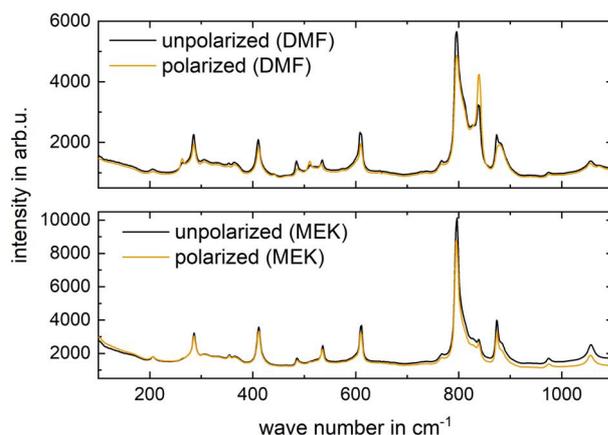


Abb. 3: Raman Spektren der jungfräulichen (unpolarized) und polarisierten Polymer-Schichten aus Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Der unterschiedliche Einfluss des Schichtpolens auf die Phasenzusammensetzung hängt anscheinend einerseits mit der Phasenzusammensetzung und der kristallinen Struktur der jungfräulichen Schichten zusammen. Für jungfräuliche Schichten gilt: die Abstände kristalliner Domänen in Schichten aus Aceton und MEK sind größer (kleine homogen verteilte kristalline Strukturen) und der Gehalt polarer Phase ist geringer, wobei die Domänenabstände in Schichten aus DMF und NMP geringer ist (Sphärolithe) und der Anteil polarer Phase höher. Beim Polen schalten die polaren Domänen und führen durch ihr starkes lokales E-Feld sukzessive zu Phasenumwandlungen von α -Domänen in γ -Domänen in ihrer näheren Umgebung.

- [1] Prateek et al.: Chem. Rev. 116 (2016) 4260.
- [2] P. Martins, et al.: Progr. Polymer Sci. **39** (2014) 683.
- [3] Y. Zhao et al.: J. Mater. Sci: Mater Electron **27** (2016) 7280.
- [4] A. Du Pasquier et al.: Sol. State Ionics **135** (2000) 249.
- [5] A. J. Lovinger: Macromolecules **15** (1982) 40.
- [6] M. Kobayashi et al.: Macromolecules **39** (1975) 683.

Diese Arbeit wurde durch die Firma enspring GmbH kofinanziert.

Relevante Veröffentlichungen 2020 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

L. K. Mathies, T. Mälzer, T. Band, R. Schlegel, H. S. Leipner: *Influence of different solvents on morphology and electrical properties of P(VDF-HFP) films fabricated by solution cast doctor blade method* (eingereicht)

Die Röntgendiffraktometrie wurde von Toni Buttler in der AG von Prof. Ebbinghaus (Institut für Chemie), die dynamische Differenzkalorimetrie von Katrin Herfurt in der AG von Prof. Thurn-Albrecht (Institut für Physik) und die Rasterelektronenmikroskopie von Frank Syrowatka in der AG von PD Leipner (Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt.

Hochtemperatur-Nickeloxide als effiziente und stabile Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklung in alkalischen Elektrolyseuren

Matthias Steimecke¹, Christian Schneemann¹, Annett Quetschke¹, Gerda Seiffarth¹, Stefan Förster², Florian Oehler¹, Michael Bron¹

¹Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Institut für Chemie, 06099 Halle (Saale), Germany

²Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Institut für Physik, 06099 Halle (Saale), Germany

Der wachsende Anteil fluktuierend zur Verfügung stehender elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen erfordert die Entwicklung von Technologien zur Energiespeicherung und -wiederbereitstellung. Unter den verschiedenen diskutierten Möglichkeiten gilt die Wasser-Elektrolyse, also die Erzeugung des speicherbaren Energieträgers Wasserstoff mit Hilfe elektrischer Energie, als besonders aussichtsreich. Die alkalische Wasserelektrolyse ist eine etablierte Technologie, allerdings wird sie üblicherweise unter stationärer Last betrieben; für einen dynamischen Betrieb, wie er mit fluktuierendem Energieaufkommen zu erwarten wäre, ist sie nicht optimiert. Neben Zelldesign und Betriebsparametern stellt insbesondere die Aktivität und Stabilität der Elektrokatalysatoren unter dynamischen Bedingungen eine Herausforderung dar. In unseren Arbeiten konnten wir zeigen, dass Hochtemperatur-Nickeloxide den bisher verwendeten Nickel-Hydroxiden in Bezug auf Aktivität und Stabilität für die elektrokatalytische Sauerstoffentwicklung überlegen sind. Die hier zusammengefassten Ergebnisse wurden in [1] ausführlich dargestellt.

Die Herstellung der Nickeloxide erfolgte durch Hochtemperaturbehandlung (300 bis 1000 °C) von Ni(OH)₂ an Luft, welches wiederum über eine alkalische Fällung unter wohldefinierten Bedingungen hergestellt wurde. Die so erhaltenen pulverförmigen Proben wurden zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktion als Dünnschichtelektroden aus einer Suspension mittels drop-

coating auf Glas-Kohlenstoffsubstraten präpariert und mittels Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) bezüglich ihrer Aktivität für die elektrokatalytische Sauerstoffentwicklung charakterisiert. Wie erwartet wurde zunächst bei Erhöhung der Behandlungstemperatur bis 700 °C ein Rückgang der katalytischen Aktivität beobachtet (Abb. 1). Eine weitere Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 900 °C führte allerdings zu einem starken Aktivitätsanstieg, während bei noch höheren Temperaturen die Aktivität wieder stark zurückging.

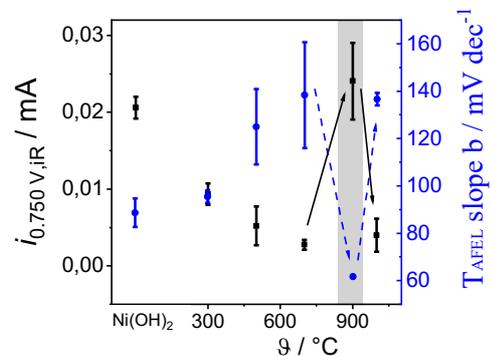


Abb. 1: Elektrokatalytische Aktivität bei 0.75 V vs. Hg|HgO|1 M KOH für die Sauerstoffentwicklung sowie die Tafel-Steigung von verschiedenen Hochtemperatur-behandelten Nickeloxiden extrahiert aus Linear-Sweep-Voltammogrammen.

Zur Aufklärung dieser unerwarteten Beobachtung wurden zahlreiche Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Zunächst wurde mittels Stickstoff-Tief-temperaturadsorption sowie vergleichend durch Bestimmung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität die Oberfläche der Nickeloxide bestimmt.

Diese fielen erwartungsgemäß durch Partikelwachstum mit steigender Behandlungstemperatur von $177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) auf $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. von 88 auf $32 \text{ } \mu\text{F}$ ab. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung zeigen dabei, dass bereits nach einer Temperaturbehandlung bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ im wesentlichen kubisches NiO vorliegt. Thermogravimetrische Untersuchungen gekoppelt mit Massenspektroskopie weisen darauf hin, dass diese Probe bei Temperaturerhöhung noch weiteres Wasser abgibt, was auf Reste von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ im Material schließen lässt. Die kubische Struktur bleibt bis zu einer Behandlungstemperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten, während sich das Material nach Behandlung bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ eine monokline Struktur aufweist. Weitere Untersuchungen mittels XPS und Ramanspektroskopie zeigen jedoch, dass sich an der Oberfläche des NiO bereits ab $700 \text{ }^\circ\text{C}$ Ni^{3+} -Defekte ausbilden, deren Anteil bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ am höchsten ist.

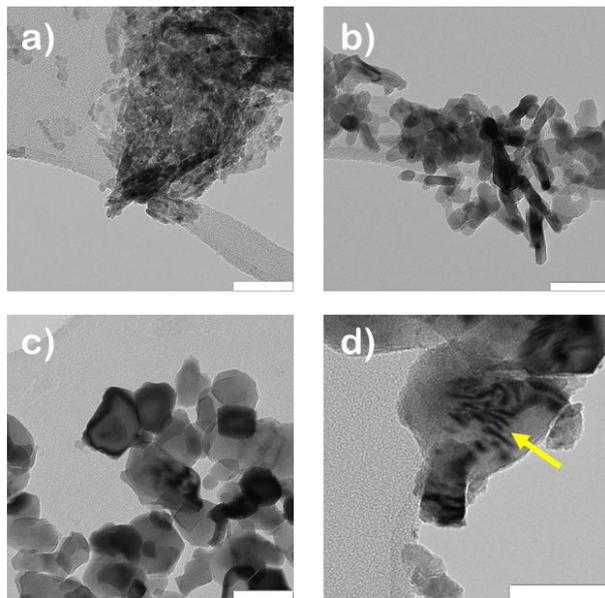


Abb. 2: TEM-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Nickeloxiden bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (b), $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (c) und $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (d), der gelbe Pfeil verdeutlicht Bereiche mit elektronischen Defekten, wie sie durch Ni^{3+} -Ionen verursacht werden können. Der Maßstab entspricht 50 nm .

Auch in transmissionselektronischen Aufnahmen zeigen sich temperaturabhängig drastische Veränderungen (Abb. 2): neben dem aus der Abnahme der verfügbaren Oberfläche bereits erwarteten Partikelwachstum bildet offensichtlich die bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$

behandelte Probe Defekte aus, die sich in den Aufnahmen in Form elektronischer Defekte in zebraartigen Streifen zeigen. Weiterführende Untersuchungen zeigten bereits, dass eine hohe elektrochemische Aktivität für die Sauerstoffentwicklung bei diesen Materialien streng an das Vorhandensein der in Abb. 2 (d) dargestellten Defekte geknüpft ist.

Die hohe Stabilität oxydischer Strukturen kann auch bei diesen Materialien beobachtet werden, wenn diese unter wechselnden Potentialen belastet werden. Im Vergleich zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bleiben 80 % der initialen Aktivität bei NiO ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) erhalten.

Damit stellen Hochtemperatur-Nickeloxide ein zukunftsweisendes Elektrodenmaterial bei der alkalischen Elektrolyse für die Verwendung fluktuierend anfallender Energie dar.

[1] M. Steimecke, G. Seiffarth, C. Schneemann, F. Oehler, S. Förster. M. Bron: **Higher-Valent Nickel Oxides with Improved Oxygen Evolution Activity and Stability in Alkaline Media Prepared by High-Temperature Treatment of $\text{Ni}(\text{OH})_2$** . ACS Catal. **10** (2020) 3595. DOI 10.1021/acscatal.9b04788

Wir danken dem IZM der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die Möglichkeit, TEM- und SEM-Untersuchungen durchführen zu können.

Relevante Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts:

M. Steimecke G. Seiffarth, M. Bron: **In situ characterization of Ni and Ni/Fe thin film electrodes for oxygen evolution in alkaline media by a Raman-coupled scanning electrochemical microscope setup**. Anal. Chem. **89** (2017) 10679. DOI 10.1021/acs.analchem.7b01060

Herstellung von Mikroelektroden für die Anwendung in der elektrochemischen Rastermikroskopie

Johanna Kuta, Matthias Steimecke, Annett Quetschke, Michael Bron

Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Institut für Chemie, 06099 Halle (Saale), Germany

Elektrochemische Prozesse gewinnen im Rahmen des Ausbaus erneuerbarer Energien zunehmend an Bedeutung. Sie bieten die Möglichkeiten, fluktuierend anfallende elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen in Form von chemischer Energie zu speichern und bei Bedarf wieder bereitzustellen (sog. elektrochemische Energiewandlung). Allen elektrochemischen Energiewandlern ist gemein, dass der eigentliche Wandlungsschritt an aktiven Materialien abläuft, welche eine entscheidende Rolle für den Wirkungsgrad und die Lebensdauer des Wandlers haben. Um die Wirkungsweise der Materialien (z.B. Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen, graphitische Materialien in Li-Ionen-Batterien) besser zu verstehen, wird eine Vielzahl von materialanalytischen und elektrochemischen Methoden eingesetzt. Während die materialanalytischen Techniken dabei häufig mit hoher Orts- und/oder Zeitauflösung durchgeführt werden können, sind elektrochemische Methoden meist integral und können keine Hinweise z.B. auf lokale Aktivitätsschwankungen oder Alterungen innerhalb eines Materialgefüges geben. Um dieser Herausforderung zu begegnen, wurden sogenannte mikroelektrochemische Techniken entwickelt [1], bei denen mit Elektroden mit Dimensionen im (Sub-)Mikrometermaßstab ortsaufgelöst Materialien bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert werden können. Neben vielen anderen Arbeitsgruppen konnten auch wir in jüngerer Zeit erfolgreich zeigen, dass sich diese Techniken erfolgreich auf Fragestellungen der elektrochemischen Energiewandlung anwenden lassen (s.u.). Ein zentraler Aspekt dieser Forschung ist die Herstellung geeigneter Mikroelektroden, die in unserem Labor möglich ist und im Folgenden beschrieben wird.

In einem typischen Experiment der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM, scanning electrochemical microscopy) wird eine Mikroelektrode nahe an die zu untersuchende Oberfläche angenähert und über diese in Form eines Rasters bewegt. An jedem Punkt des Rasters wird ein elektrochemisches Experiment derart durchgeführt, dass Informationen über die unterliegende Probe erhalten werden. So kann zum Beispiel die Sauerstoffentwicklungsaktivität einer zu untersuchenden Probe derart detektiert werden, dass der an der Probe entstehende Sauerstoff an der Mikroelektrode reduziert und die dabei auftretende Stromantwort gemessen wird. Auf diese Weise erhält man eine Verteilung der Aktivität der zu untersuchenden Elektrode (Abb. 1). Auf die vielfältigen weiteren experimentellen Möglichkeiten des SECM kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

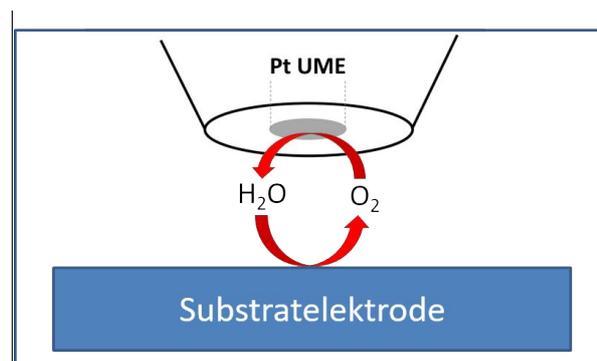


Abb. 1: Anwendungsmöglichkeit des elektrochemischen Rastermikroskops: Die Ultramikroelektrode (UME) wird genutzt, um ortsaufgelöst die Sauerstoffentwicklung an der Substratelektrode zu detektieren.

Wichtig ist, dass die Ortsauflösung des SECM in etwa der Größe der Mikroelektrode entspricht und somit für hohe Ortsauflösung Elektroden mit kleinen Durchmessern zu bevorzugen sind. Mikroelektroden sind kommerziell üblicherweise in den Dimensionen 5 – 25 μm erhältlich. Elektroden mit Durchmessern im nm-Bereich werden dagegen in

den Forschungslabors selbst hergestellt. Dabei geht man von einem dünnen Metalldraht (z.B. Pt, 25 μm) aus, der in eine Quarzkapillare eingeschmolzen wird (Abb. 2).

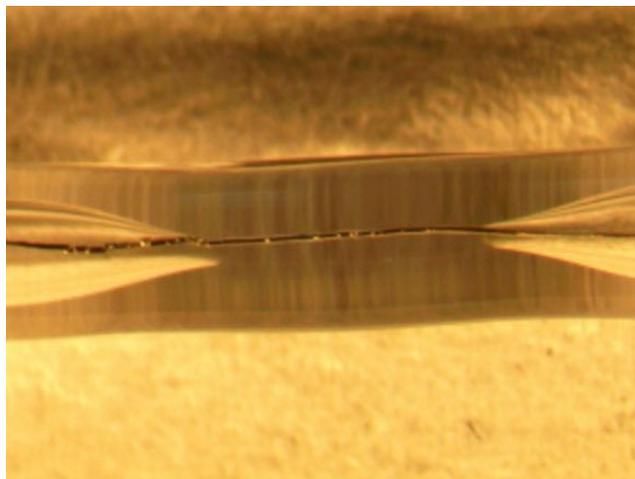


Abb. 2: In eine Glaskapillare eingeschmolzener Pt-Draht zur Herstellung einer Pt-Mikroelektrode.

Um diesen Draht nun zu verjüngen, wird ein sogenannter Laserpuller genutzt. In diesem wird die Glaskapillare mit Metalldraht mittels Laser erhitzt und dann gezogen. Bei geeigneter Wahl der Parameter lassen sich Mikroelektroden mit Durchmesser $\ll 1 \mu\text{m}$ herstellen (Abb. 3). Nach dem Ziehvorgang müssen die Elektroden vorsichtig poliert sowie der Platindraht kontaktiert werden.

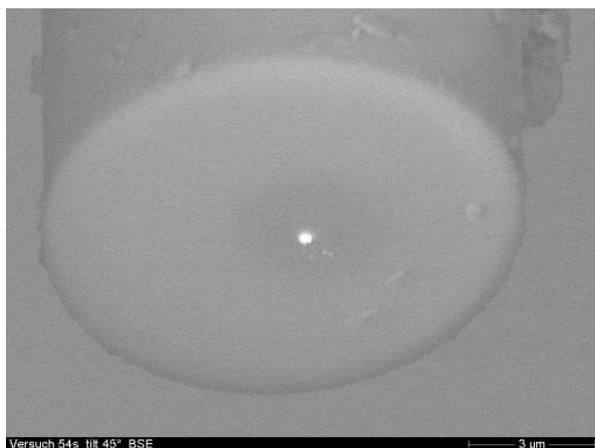


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pt-Ultramikroelektrode. Heller Punkt in der Mitte: Pt-UME mit einem Durchmesser von 315 nm. Umliegend: Glasmantel mit einem Durchmesser von ca. 11 μm .

Mit den auf die beschriebene Weise erfolgreich hergestellten Ultramikroelektroden sollen zukünftig mikroelektrochemische Experimente mit hoher Ortsauflösung durchgeführt werden. Auch ist geplant, die Elektroden nach Goldabscheidung für TERS-(tip-enhanced Raman spectroscopy)-Experimente einzusetzen.

[1] Scanning Electrochemical Microscopy, ed. A. Bard, CRC Press 2001.

[2] M. Steimecke G. Seiffarth, M. Bron: *In situ characterization of Ni and Ni/Fe thin film electrodes for oxygen evolution in alkaline media by a Raman-coupled scanning electrochemical microscope setup*. *Anal. Chem.* **89** (2017) 10679. DOI 10.1021/acs.analchem.7b01060

Wir danken dem IZM der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg für die Möglichkeit, zahlreiche SEM-Aufnahmen der Mikroelektroden anfertigen zu können

Relevante Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

S. Ackermann, M. Steimecke, C. Morig, U. Spohn, M. Bron: *A complementary Raman and SECM study on electrically conductive coatings based on graphite sol-gel composite electrodes for the electrochemical antifouling*. *J. Electroanal. Chem.* **795** (2017) 68.

M. Steimecke, S. Rümmler, N.-F. Schuhmacher, T. Lindenberg, M. Hartmann, M. Bron: *A Comparative Study of Functionalized High-Purity Carbon Nanotubes towards the V(IV)/V(V) Redox Reaction Using Cyclic Voltammetry and Scanning Electrochemical Microscopy*. *Electroanalysis* **29** (2017) 1056.

G. Seiffarth, M. Steimecke, T. Walther, M. Kühhirt, S. Rümmler, M. Bron: *Mixed transition metal oxide supported on nitrogen doped carbon nanotubes—a simple bifunctional electrocatalyst studied with scanning electrochemical microscopy*. *Electroanalysis* **28** (2016) 2335.

M. Steimecke, S. Rümmler, M. Kühhirt, M. Bron: *A linear sweep voltammetric procedure applied to scanning electrochemical microscopy for the characterization of carbon materials towards the vanadium(IV)/(V)-redox system*. *ChemElectroChem*, **3** (2016) 318. DOI 10.1002/celec.201500386

Cu-Ga-Se compositions ranging from CuGaSe_2 to CuGa_3Se_5 for photoelectrochemical water splitting

Behzad Mahmoudi,¹ Francesco Caddeo,¹ Titus Lindenberg,¹ Thomas Schneider,² Torsten Hölscher,² Roland Scheer,² A. Wouter Maijburg¹

¹ Center for Innovation Competence SiLi-Nano, Martin-Luther-University Halle–Wittenberg, D-06099 Halle

² Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle–Wittenberg, D-06099 Halle

Cu-Ga-Se chalcopyrites are considered to be promising materials to be used as the photocathode in a tandem photoelectrochemical (PEC) water splitting configuration. Therefore, we prepared polycrystalline Cu-Ga-Se films with different compositions ranging from Cu-poor CuGaSe_2 (Cu/Ga = 0.85) to extremely Cu-poor CuGa_3Se_5 (Cu/Ga = 0.33) and investigated the effect of the Cu/Ga ratio on the crystal structure, morphology and PEC performance of the films. Without any surface treatment or formation of a p-n junction, we report remarkable saturated photocurrent densities of -19.0 and -12.1 mA/cm^2 (measured at -0.40 V vs. RHE) for our films with Cu/Ga = 0.85 and Cu/Ga = 0.33, respectively, using an LED-based solar simulator.

Due to having a band gap of 1.68 eV to 1.85 eV, showing p-type semiconducting behavior, and considering the well-positioned energy levels of the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) with respect to the H^+/H_2 reduction level, Cu-poor CuGaSe_2 and its related ordered defect compound (ODC) CuGa_3Se_5 are some of the most promising photocathodes for the top cell in designing tandem PEC cells.

In this study, we report the effect of different Cu/Ga ratios on the crystal structure, morphology and PEC performance of Cu-Ga-Se films with compositions ranging from Cu-poor CuGaSe_2 (Cu/Ga = 0.85) to extremely Cu-poor CuGa_3Se_5 (Cu/Ga = 0.33), which were deposited on Mo-coated soda-lime glass (SLG) by the single-stage co-evaporation process. The microstructural characterization of the co-evaporated Cu-Ga-Se films was assessed by top- and cross-view SEM imaging (Figure 1 and Figure 2) and by XRD (Figure 3). Additionally, EDX was used to determine the composition of the films, which is presented as the Cu/Ga atomic ratio (Table 1). The intensity of the XRD patterns in Figure 3 is plotted on a logarithmic scale, so that reflections with a weak intensity are also visible.

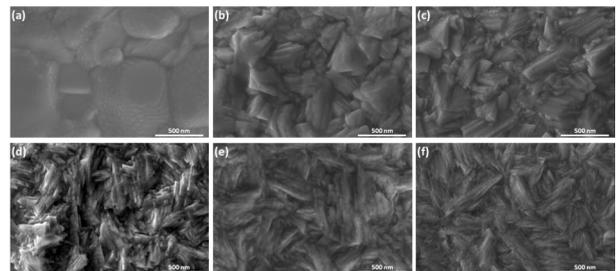


Fig. 1: Top-view SEM images of Cu-Ga-Se films with different Cu/Ga ratios: 1.17 (a), 0.85 (b), 0.64 (c), 0.44 (d), 0.38 (e) and 0.33 (f).

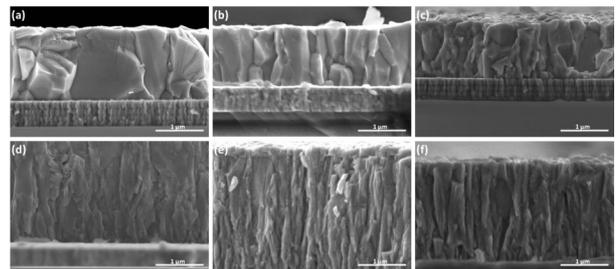


Fig. 2: Cross-view SEM images of Cu-Ga-Se films with different Cu/Ga ratios: 1.17 (a), 0.85 (b), 0.64 (c), 0.44 (d), 0.38 (e) and 0.33 (f).

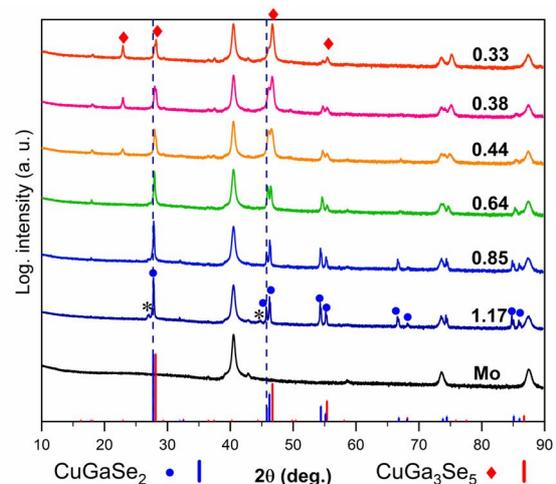


Fig. 3: XRD patterns of Cu-Ga-Se films with different Cu/Ga ratios and pure sputtered Mo layer on SLG.

Table 1: Cu, Ga and Se atomic ratios measured based on energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) at an accelerating voltage of 20 kV.

Cu/Ga	[Cu] (At. %)	[Ga] (At. %)	[Se] (At. %)	[Cu] : [Ga] : [Se]
~ 0.85	21.52	25.28	53.20	1 : 1.17 : 2.47
~ 0.64	17.78	27.78	54.44	1 : 1.56 : 3.06
~ 0.44	13.58	30.75	55.67	1 : 2.65 : 4.10
~ 0.38	11.96	31.69	56.35	1 : 2.65 : 4.71
~ 0.33	11.03	32.79	56.18	1 : 2.97 : 5.09

As can be seen in Figure 1 and Figure 2, the morphological features of the films are strongly influenced by the Cu/Ga ratio, with a general trend of smaller crystallite sizes with decreasing Cu/Ga ratio. Hence, reducing the Cu content from Cu/Ga = 1.17 to 0.85, induces a decrease of the grain size as observed in both the top- and cross-view SEM images (Figure 1a-b and Figure 2a-b). In addition, small nanoparticles (~15-30 nm) can be observed on the grains of the sample with Cu/Ga = 1.17 (Figure 1a), which disappear for the sample with Cu/Ga = 0.85 (Figure 1b). These nanoparticles consist of copper selenide, which is confirmed by the XRD pattern depicted in Figure 3 (dark blue curve), where the weak peaks at 27.1° and 44.8° (indicated with an asterisk) can be assigned to the presence of a small amount of Cu_{2-x}Se. These Cu_{2-x}Se nanoparticles are formed due to the use of an excessive copper and selenium flux during deposition. For the sample with Cu/Ga = 0.85, the reflection corresponding to Cu_{2-x}Se disappears (Figure 3 (light blue curve)); this evidence is in agreement with the absence of the small nanoparticles on the surface of the sample (Figure 1 (b)). All other XRD reflections observed for these 2 samples can be identified to originate from CuGaSe₂.

With further decreasing the Cu content to Cu/Ga = 0.64, the presence of two distinct morphologies is observed in Figure 1c, i. e. large uniform grains together with smaller ones. This hints to the co-existence of two separate crystalline phases, where the smaller grains may belong to CuGa₃Se₅, which is the ordered defect compound of CuGaSe₂. However, it was not possible to identify the presence of CuGa₃Se₅ in this sample by XRD.

With further reducing the Cu/Ga ratio to 0.44, a reflection at 2θ ~22.9° appears in the XRD pattern

(orange curve), which is characteristic of the CuGa₃Se₅ phase. Additionally, the typical reflections of the CuGaSe₂ phase are also still present for this sample. Moreover, the SEM images in Figure 1d and Figure 2d highlight a decrease in the crystallites size as well as a morphological transition from large grains to columnar grains.

This morphology is retained with further reduction of the Cu/Ga ratio to 0.38 and 0.33 (Figure 1e-f and Figure 2e-f). At the same time, the XRD patterns of these samples show that the intensity of the reflection at 2θ ~22.9°, corresponding to CuGa₃Se₅, gradually increases with decreasing Cu/Ga ratio. On the other hand, the reflections at 2θ ~66.8°, ~85.1° and ~86.0°, which correspond to the CuGaSe₂ phase, gradually decrease their intensity with decreasing Cu/Ga ratio, and are not observed in the case of the XRD pattern corresponding to Cu/Ga = 0.33 (Figure 3, red curve), suggesting the presence of only CuGa₃Se₅ in this sample.

Furthermore, it is worth noting that a [Cu]:[Ga]:[Se] ratio of 1 : 2.97 : 5.09 was obtained by EDX for the sample with Cu/Ga = 0.33 (Table 1); a value very close to the stoichiometric CuGa₃Se₅ phase. Based on these evidences, we can affirm that a phase transition from CuGaSe₂ to CuGa₃Se₅ is observed when changing the composition from Cu/Ga = 1.17 to Cu/Ga = 0.33.

To assess the photoelectrochemical water splitting performance of the Cu-Ga-Se films, chopped-light linear sweep voltammetry (LSV) curves were obtained as shown in Figure 4. The most important values obtained from these LSV curves are summarized in Table 2.

We observed a trend of decreasing saturated photocurrent density (J_{sat} , measured at -0.40 V vs. RHE) from -19.0 to -12.1 mA/cm² when changing the Cu/Ga ratio from 0.85 to 0.33. On the other hand, the photocurrent density measured at 0 V vs. RHE increases from ~0 mA/cm² (for Cu/Ga = 0.85) to -8.2 mA/cm² (for Cu/Ga = 0.33) as the onset potential (taken as the potential at which the photocurrent density increases significantly) shifted from -0.07 V vs. RHE to 0.20 V vs. RHE, respectively, which is in agreement with previous studies [1-2].

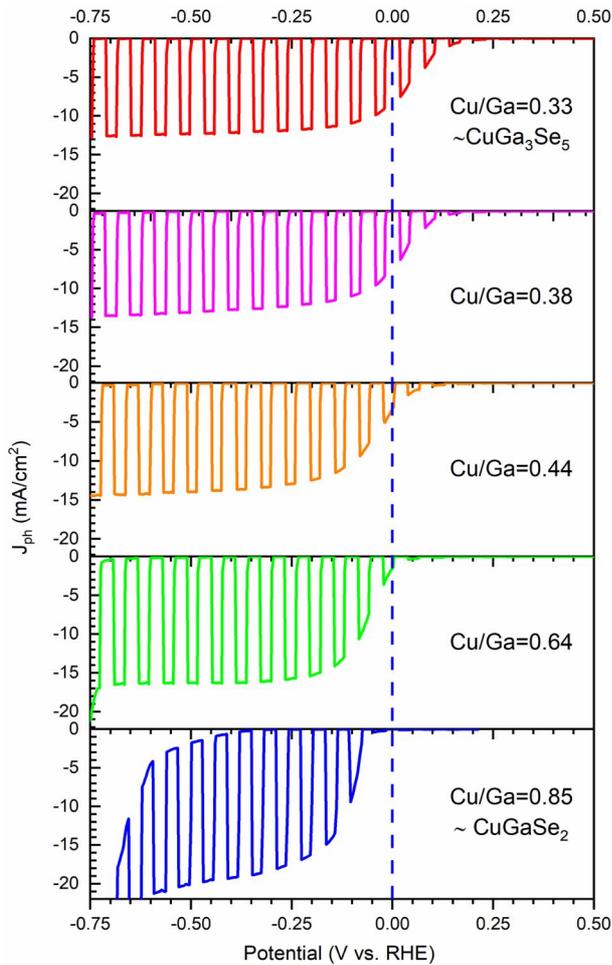


Fig. 4: Chopped-light LSV curves of different Cu-Ga-Se compositions ranging from Cu/Ga = 0.85 (\sim CuGaSe₂) to Cu/Ga = 0.33 (\sim CuGa₃Se₅) in 0.5 M H₂SO₄ (pH = 0.4) under AM1.5G solar irradiance using an LED solar simulator. The scan rate was 10 mV/s and the measurement proceeded from positive to negative potentials.

Table 2: Photocurrent densities at -0.4 V and 0 V vs. RHE for Cu-Ga-Se compositions ranging from Cu/Ga = 0.85 (\sim CuGaSe₂) to Cu/Ga = 0.33 (\sim CuGa₃Se₅) based on the LSV curves presented in Figure 4.

Cu/Ga	Saturated photocurrent (mA/cm ²) at -0.40 V vs. RHE	Photocurrent densities (mA/cm ²) at 0 V vs. RHE	Onset potential (V) vs. RHE
0.85	-19.0	\sim 0	-0.07
0.64	-16.2	-2.2	+0.04
0.44	-13.7	-3.3	+0.10
0.38	-12.7	-7.7	+0.14
0.33	-12.1	-8.2	+0.20

According to previous reports, the band gap energy is expected to increase from 1.68 to 1.85 eV when changing the composition from CuGaSe₂ to CuGa₃Se₅, which is often considered as the main reason explaining the observed trend of the decreased saturated photocurrent with decreasing copper content [1-2]. However, the ratio between

J_{sat} and the maximum theoretical photocurrent changes from 86% (19 mA/cm²/22.1 mA/cm²) to 68% (12.1 mA/cm²/17.9 mA/cm²) for CuGaSe₂ and CuGa₃Se₅, respectively, which could not solely be explained by the increase of the band gap. In order to explain the 18% additional reduction, in fact, some important phenomena become more effective, such as a higher density of defects due to Cu vacancies in the crystal structure of CuGa₃Se₅ as compared to CuGaSe₂, a higher density of grain boundaries (Figure 2f) and deep defect levels. All these phenomena have in common, that they induce more recombination centers for photo-excited carriers [3-4].

For example, Hu et al. determined two deep defect states as the main recombination centers located at 0.8 eV and 1.5 eV above the valence band [5]. The position of these defects with respect to the valence band position is almost constant regardless of changing the Cu/Ga ratio from 0.9 to 0.32. Their results suggested that the defect level at 0.8 eV acts as a recombination center at room temperature, which becomes significantly more effective in Cu-Ga-Se films with a lower Cu/Ga ratio (i.e. CuGa₃Se₅). They suggest that this happens due to the higher density of point defects (cation vacancies, e. g. V_{Cu}, and antisites, e. g. Ga_{Cu}) present in defect phases (e. g. CuGa₃Se₅), which act as effective non-radiative recombination centers leading to a shorter minority charge carrier lifetime and lower device efficiency.

Without any surface treatment or modification, such as p-n junction formation (e. g. with CdS or ZnO) or the deposition of an HER co-catalyst (e. g. RuO₂ or Pt), the PEC performance of our Cu-Ga-Se compositions is outstanding in comparison to Muzzillo et al., especially when considering the obtained $J_{\text{sat}}/J_{\text{max}}$ of 86% and 68% at -0.40 V vs. RHE for Cu/Ga = 0.85 and 0.33, respectively [2]. Even though they obtained a J_{sat} of \sim 18.0 mA/cm² for their sample with Cu/Ga = 0.66, which is higher than the -16.2 mA/cm² we obtained for Cu/Ga = 0.64, it should be noted that they needed a more negative bias potential to obtain this photocurrent (-1.0 V vs. RHE), which would result in a lower overall efficiency [6-7].

Based on a full electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study in our group [8], we obtained a flat-band potential of 0.57 V and 0.86 V vs. RHE for

CuGaSe₂ and CuGa₃Se₅, respectively. As the difference between both flat-band potentials is 290 mV, this matches well with the observed change in onset potential ($\Delta E_{\text{ons}} = 270$ mV, Table 1).

According to the extracted band diagrams based on our EIS study (Figure 5), a deeper valence band maximum (VBM) with respect to the electrochemical redox potential of H⁺/H₂ (0 V vs. RHE) implies that its position becomes closer to the electrochemical redox potential of the reaction taking place at the counter electrode (H₂O/O₂, 1.23 V vs. RHE), resulting in a stronger band bending and a lower overpotential [1].

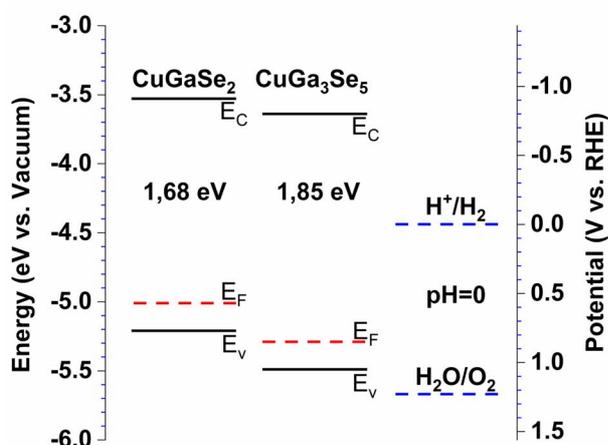


Fig. 5: Energy band positions of Cu-Ga-Se films with respect to the vacuum and RHE energy levels based on EIS for Cu/Ga = 0.85 (~CuGaSe₂) and Cu/Ga = 0.33 (~CuGa₃Se₅). Note: It was assumed that $E_F = E_{fb}$, and the fermi level derived from the EIS-based MS-plots was first calculated with respect to the reversible hydrogen electrode (vs. RHE) and then converted to the vacuum energy level. The positions of the valence and conduction bands were drawn based on a 0.2 eV difference between the VBMs and the flat-band potentials, and considering a bulk band gap of 1.68 eV and 1.85 eV for CuGaSe₂ and CuGa₃Se₅, respectively.

However, even though these results reveal that changing the phase to CuGa₃Se₅ resulted in a more positive onset potential, this was not sufficient to overcome the shallow VBM of CuGaSe₂ (with respect to the RHE), which is far away from the redox potential of the oxygen evolution reaction (OER). Therefore, we consider surface treatment with an HER co-catalyst to be the most important strategy for obtaining high anodic onset potentials, which are

a necessity for the design of an unbiased tandem PEC cell based on Cu-Ga-Se photocathodes.

This project was funded by the BMBF-project 03Z22HN11.

References

- [1] J. Kim, T. Minegishi, J. Kobota, K. Domen: *J Appl. Phys.* **51** (2012) 015802.
- [2] C. P. Muzzillo, W. Klein, Z. Li, A. D. DeAngelis, K. Horsley, K. Zhu, N. Gaillard: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 19573.
- [3] Su. Wei, S. B. Zhang: *J. Phys. Chem. Sol.* **66** (2005) 1994.
- [4] X. Hu, G. E. Weng, S. Q. Chen, K. Akimoto: *IOP Conf. Series: J. Phys.* **864** (2017) 012077.
- [5] X. Hu, J. Xue, J. Tian, G. Weng, S. Chen: *Appl. Optics* **56** (2017) 4090.
- [6] Y. Chen, X. Feng, M. Liu, J. Su, S. Shen: *Nanophotonics* **4** (2016) 524.
- [7] N. Gaillard, D. Prasher, M. Chong, A. Deangelis, K. Horsley, H. A. Ishii, J. P. Bradley, J. Varley, T. Ogitsu: *ACS Appl. Energ. Mat.* **2** (2019) 5515.

Relevant publications from 2020 corresponding to this project/collaboration:

- [8] B. Mahmoudi, F. Caddeo, T. Lindenberg, T. Schneider, T. Hölscher, R. Scheer, A. W. Maijenburg: *Electrochim. Acta* (2020) in press.

Unraveling the ultrafast charge carrier dynamics of CuBi_2O_4 through femtosecond transient absorption spectroscopy (fs-TAS)

Robert Naumann¹, Jens Lange², Georg Woltersdorf², and A. Wouter Maijenburg¹

¹Center for Innovation Competence SiLi-Nano, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle

²Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle

The ternary p-type semiconductor CuBi_2O_4 represents a promising photocathode material for photoelectrochemical (PEC) water reduction owing to its optimal band gap of 1.8 eV and its exceptionally positive onset potential (>1 V vs. RHE)^[1,2]. However, the photoconversion efficiency that has been reached with CuBi_2O_4 -based PEC cells is rather low and the limiting factors are still not fully understood. In particular, the ultrafast processes occurring on the ps- and fs-timescale remain unclear.

We want to fill this gap by employing fs-TAS to unravel the ultrafast charge carrier dynamics of CuBi_2O_4 upon visible light excitation with the ultimate aim to develop instructive guidelines for the design and the targeted optimization of CuBi_2O_4 -based PEC devices.

This report focuses on CuBi_2O_4 thin films prepared via drop-casting^[3]. Fig. 1 shows a top-view SEM image of the CuBi_2O_4 photocathode that has been used for the fs-TAS measurements. The SEM image demonstrates that the CuBi_2O_4 thin film exhibits a porous nanostructure consisting of a network of agglomerated nanoparticles.

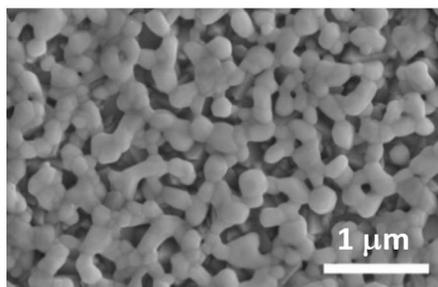


Fig. 1: SEM images of a CuBi_2O_4 thin film deposited on FTO via drop-casting

Fig. 2a illustrates typical fs-TA spectra of a CuBi_2O_4 photocathode monitored after excitation with visible light ($\lambda = 400$ nm). In fs-TAS, one measures the probe attenuation or gain difference ΔA between the pumped and the unpumped sample. Here, positive signals correspond to the absorption of transient photoproducts, whereas negative features correspond to ground state depletion due to the absorption of photons. With our setup, we are capable of measuring in the whole spectral range between 300 nm

and 1100 nm, including the region around the wavelength of the pump, with a time resolution of < 100 fs.

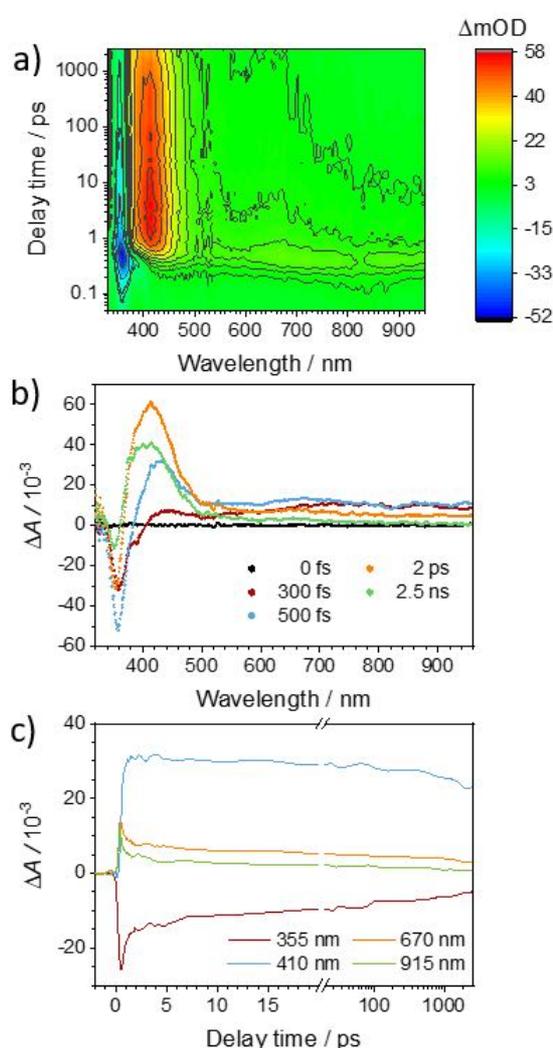


Fig. 2: fs-TA spectra of a CuBi_2O_4 thin film on FTO prepared via drop casting. a) Contour plot of the fs-TA spectra obtained upon 400 nm excitation (pulse energy: 500 nJ). b) Corresponding fs-TA spectra at selected delay times. c) Kinetic traces at selected wavelengths.

Fig. 2b shows a selection of fs-TA spectra at different delay times. The spectra are dominated by a pronounced negative signal centered around 360 nm and an intense

positive band with a maximum at 420 nm. Both bands decay with different time constants and exhibit a significant blue shift that we assign to charge carrier cooling and trapping, respectively. Moreover, we found a weak, rather featureless absorption, which begins at 500 nm and extends to the NIR.

The kinetic traces illustrated in Fig. 2c demonstrate the complexity of the charge carrier dynamics of CuBi_2O_4 . In order to quantify the observed dynamic processes, we applied global analysis to the whole TA dataset illustrated in Fig. 2. Assuming purely first order kinetics, the following equation can be used, where ε_i is the attenuation coefficient, t is the time delay between pump and probe, τ_i is the lifetime and IRF is the instrument response function.

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \circ IRF(t) \right)$$

In this way we were able to adequately fit the whole data set using five exponentials with the corresponding lifetimes τ_i being $\tau_1 < 100$ fs, $\tau_2 = 350$ fs, $\tau_3 = 12$ ps, $\tau_4 = 1.1$ ns and $\tau_5 > 5$ ns.

However, these rate constants are strongly affected by the intensity of the pump pulse. As Fig. 3 illustrates, the lifetimes τ_2 , τ_3 and τ_4 (exact determination of τ_1 and τ_5 is not feasible) decrease in the same way with increasing excitation energy. This drop of the lifetimes at elevated pulse energies can be rationalized with the occurrence of fast higher order deactivation processes, such as direct electron-hole recombination. These processes can compete with the first order charge carrier relaxation and trapping^[4] if the charge carrier density is high.

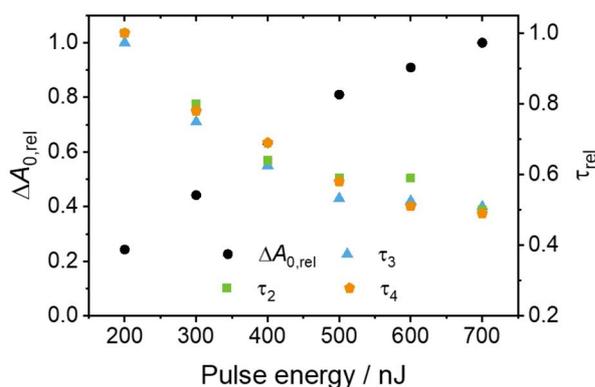


Fig. 3: Influence of the excitation energy on the normalized initial absorption difference ΔA at 420 nm (black circles) and the lifetimes τ_2 (green squares), τ_3 (cyan triangles) and τ_4 (orange pentagons).

The observed increase of the initial height of the absorption difference at 420 nm with increasing pulse energy supports this interpretation as ΔA is directly connected to the charge carrier density.

To conclude, in this work we successfully employed fs-TAS to investigate the ultrafast charge carrier dynamics of CuBi_2O_4 thin films in a wide spectral and temporal range. Moreover, the lifetimes of all observed transients were extracted from the fs-TAS data via global analysis. Finally, we demonstrated the strong influence of the pump pulse energy on the charge carrier relaxation.

This project was funded by the BMBF-project 03Z22HN11.

References:

- [1] G. Sharma, Z. Zhao, P. Sarker, B. A. Nail, J. Wang, M. N. Huda, F. E. Osterloh: *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 2936.
- [2] I. Rodríguez-Gutiérrez, R. García-Rodríguez, M. Rodríguez-Pérez, A. Vega-Poot, G. Rodríguez Gattorno, B. A. Parkinson, G. Oskam: *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 27169.
- [3] S. P. Berglund, F. F. Abdi, P. Bogdanoff, A. Chemseddine, D. Friedrich, R. van de Krol: *Chem. Mater.* **28** (2016) 4231.
- [4] J. Ravensbergen, F. F. Abdi, J. H. van Santen, R. N. Frese, B. Dam, R. van de Krol, J. T. M. Kennis: *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 27793.

Publikationen 2016–2019

- H. Al-Khoury, E. Espinosa-Cano, M. R. Aguilar, J. S. Román, F. Syrowatka, G. Schmidt, T. Groth:
Anti-inflammatory surface coatings based on polyelectrolyte multilayers of heparin and polycationic nanoparticles of naproxen-bearing polymeric drugs.
Biomacromolecules **20** (2019) 4015. DOI 10.1021/acs.biomac.9b01098
- H. Alkhoury, A. Hautmann, F. Erdmann, G. Zhou, S. Stojanović, S. Najman, T. Groth:
Study on the potential mechanism of anti-inflammatory activity of covalently immobilized hyaluronan and heparin.
J. Biomedical Mater. Res. A **108** (2020) 1099. DOI 10.1002/jbm.a.36885
- H. Alkhoury, A. Hautmann, B. Fuhrmann, F. Syrowatka, F. Erdmann, G. Zhou S. Stojanović, S. Sajman, T. Groth:
Studies on the Mechanisms of Anti-Inflammatory Activity of Heparin- and Hyaluronan-Containing Multilayer Coatings – Targeting NF- κ B Signalling Pathway.
Int. J. Mol. Sci. **21** (2020) 3724. DOI 10.3390/ijms21103724
- R. Anouz, A. Repanas, E. Schwarz. T. Groth:
Novel surface coatings using oxidized glycosaminoglycans as delivery systems of bone morphogenetic protein 2 (BMP-2) for bone regeneration.
Macromol. Biosci. **11** (2018) 11. DOI 10.1002/mabi.201800283
- G. Apte, A. Repanas, C. Willems, A. Mujtaba, C. E. H. Schmelzer, A. Raichur, F. Syrowatka, T. Groth:
Effect of Different Crosslinking Strategies on Physical Properties and Biocompatibility of Freestanding Multilayer Films Made of Alginate and Chitosan.
Macromol. Biosci. **19** (2019) 1900181. DOI 10.1002/mabi.201900181
- N. Yu. Arutyunov, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, V. V. Emtsev, G. A. Oganessian, V. V. Kozlovskii:
Similarity of atomic configurations of thermally stable positron-sensitive complexes produced with 0.9-MeV electrons and 15-MeV protons in n-FZ-Si:P crystals.
Sol. State Phen. **242** (2016) 296.
- N. Arutyunov, V. Emtsev, R. Krause-Rehberg, M. Elsayed, G. Oganessian, V. Kozlovskii:
Positron annihilation lifetime in float-zone n-type silicon irradiated by fast electrons: A thermally stable vacancy defect.
phys. stat. sol. (c) **13** (2016) 807.
- N. Arutyunov, V. Emtsev, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, N. Abrosimov, G. Oganessian, V. Kozlovskii:
Positron probing of open vacancy volume of phosphorus-vacancy complexes in float-zone n-type silicon irradiated by 0.9-MeV electrons and by 15-MeV protons.
phys. stat. sol. (c) **14** (2017) 1700120.
- S. Assali, M. Elsayed, J. Nicolas, M. O. Liedke, A. Wagner, M. Butterling, R. Krause-Rehberg, O. Moutanabbir:
Vacancy complexes in nonequilibrium germanium-tin semiconductors.
Appl. Phys. Lett. **114** (2019) 251907. DOI 10.1063/1.5108878
- T. Band, T. Mälzer, S. Wickert, H. S. Leipner, S. G. Ebbinghaus, K. Dörr, M. Diestelhorst:
Three different mechanisms of self-discharge behavior in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) for dielectric energy storage.
J. Phys. En. **1** (2019) 025001. DOI 10.1088/2515-7655/ab0c50jac
- N. Bergau, S. Bennewitz, F. Syrowatka, G. Hause, A. Tissier:
The development of type VI glandular trichomes in the cultivated tomato Solanum lycopersicum and a related wild species S. habrochaites.

- BMC Plant Biology **15** (2016) 289. DOI 10.1186/s12870-015-0678-z
- Y. A. Brito Barrera, G. Hause, M. Menzel, C. E. H. Schmelzer, E. Lehner, K. Mäder, C. Wölk, T. Groth:
Engineering osteogenic microenvironments by combination of multilayers from collagen type I and chondroitin sulfate with novel cationic liposomes.
Mater. Today Bio **7** (2020) 100071. DOI 10.1016/j.mtbio.2020.100071
- F. Caddeo, R. Vogt, D. Weil, W. Sigle, M. E. Toimil-Molares, A. W. Maijenburg:
Tuning the size and shape of nanoMOFs via templated electrodeposition and subsequent electrochemical oxidation.
ACS Appl. Mater. Interfaces **11** (2019) 25378. DOI 10.1021/acsami.9b04449
- M. Chilcote, M. Harberts, B. Fuhrmann, K. Lehmann, Y. Lu, A. Franson, H. Yu, N. Zhu, H. Tang, G. Schmidt, E. Johnston-Halperin:
Spin-wave confinement and coupling in organic-based magnetic nanostructures.
APL Mater. **7** (2019) 111108.
- K. Dadzis, H. Behnken, T. Bähr, D. Oriwol, L. Sylla, T. Richter:
Numerical simulation of stresses and dislocations in quasi-mono silicon.
J. Cryst. Growth **450** (2016) 14. DOI 10.1016/j.jcrysgro.2016.06.00
- D. Döhler, J. Kang, C. B. Cooper, J. B. H. Tok, H. Rupp, W. H. Binder, Z. Bao:
Tuning the Self-Healing Response of Poly(dimethylsiloxane)-based Elastomers.
ACS Appl. Polymer Mater. **2** (2020) 4127. DOI 10.1021/acsapm.0c00755
- F. Doberenz, K. Zeng, C. Willems, K. Zhang, T. Groth:
Thermoresponsive polymers and their biomedical application in tissue engineering – a review.
J. Mater. Chem. B **8** (2020) 607. DOI 10.1039/C9TB02052G
- B. K. Ekambaram, M. S. Niepel, B. Fuhrmann, G. Schmidt, T. Groth:
Introduction of laser interference lithography to make nanopatterned surfaces for fundamental studies on stem cell response.
ACS Biomater. Sci. Eng. **4** (2018) 1820. DOI 10.1021/acsbiomaterials.8b00060
- P. Esmailzadeh, T. Groth:
Switchable and Obedient Interfacial Properties that Grant New Biomedical Applications.
ACS Applied Materials & Interfaces **11** (2019) 25637. DOI 10.1021/acsami.9b06253
- P. Esmailzadeh, A. Köwitsch, F. Heyroth, G. Schmidt, S. Fischer, K. Richter, T. Groth:
Synthesis of thiolated polysaccharides for formation of polyelectrolyte multilayers with improved cellular adhesion.
Carbohydrate Polymers **157** (2017) 1205. DOI 10.1016/j.carbpol.2016.10.088
- P. Esmailzadeh, A. Köwitsch, A. Liedmann, M. Menzel, B. Fuhrmann, G. Schmidt, J. Klehm, T. Groth:
Stimuli-Responsive Multilayers Based on Thiolated Polysaccharides That Affect Fibroblast Cell Adhesion.
ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (2018) 8507. DOI 10.1021/acsami.7b19022
- P. Esmailzadeh, M. Menzel, T. Groth:
Cyclic Redox-Mediated Switching of Surface Properties of Thiolated Polysaccharide Multilayers and its Effect on Fibroblast Adhesion.
ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (2018) 31168. DOI 10.1021/acsami.8b12259
- M. Elsayed, R. Krause-Rehberg:
As-vacancy complex in Zn-diffused GaAs: Positron lifetime spectroscopy study.
Scr. mater. **131** (2017) 72.
- M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, C. Eisenschmidt, N. Eißmann, B. Kieback:
Defect study in CoCrFeMnNi high entropy alloy by positron annihilation lifetime spectroscopy.

- phys. stat. sol. (a) **215** (2018) 180003. DOI 10.1002/pssa.201800036
- P. Esmailzadeh, A. Köwitsch, F. Heyroth, G. Schmidt, S. Fischer, K. Richter, T. Groth:
Synthesis of thiolated polysaccharides for formation of polyelectrolyte multilayers with improved cellular adhesion.
 Carbohydrate Polymers **157** (2017) 1205. DOI 10.1016/j.carbpol.2016.10.088
- P. Esmailzadeh, A. Köwitsch, A. Liedmann, M. Menzel, B. Fuhrmann, G. Schmidt, J. Klehm, T. Groth:
Stimuli-responsive multilayers based on thiolated polysaccharides that affect fibroblast cell adhesion.
 ACS Appl. Mater. Interf. **10** (2018) 8507. DOI 10.1021/acsami.7b19022
- P. Esmailzadeh, M. Menzel, T. Groth:
Cyclic redox-mediated switching of surface properties of thiolated polysaccharide multilayers and its effect on fibroblast adhesion.
 Appl. Mater. Interf. **10** (2018) 31168.
- C. Feneis, S. Steinbach:
Untersuchungen zur Lichtschädigung an mineralischen Pigmenten Farben im Laufe der Zeit.
 Bauphysik **40** (2018) 214. DOI 10.1002/bapi.201810022
- C. Feneis, S. Steinbach:
Schädigende Wirkungen von Licht an Baudenkmalen – am Beispiel der historischen Wandteppichmalerei der Schlosskirche Wittenberg.
 Saarbrücken: Akademiker Verlag 2018.
- C. Feneis, S. Steinbach, H. Leipner:
Investigations of the influence of LED light on the colour stability of mineral pigments in cellulose binder.
 J. Mater. Sci. Appl. **5** (2019) 35.
- M. Gaudig, M. Maiberg, M. Plapp, R. B. Wehrspohn:
Model for black silicon formation just from surface temperature non-uniformities.
 J. Appl. Phys. **124** (2018) 233302. DOI 10.1063/1.5050891
- E. Ghobadi, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, H. Steeb:
Demonstrating the influence of physical aging on the functional properties of shape-memory polymers.
 Polymers **10** (2018) 107. DOI 10.3390/polym10020107
- R. Göckeritz, N Homonnay, A. Alexander, B. Fuhrmann, G. Schmidt:
Resistive switching and voltage induced modulation of tunneling magnetoresistance in nanosized perpendicular organic spin valves.
 AIP Adv. **6** (2016) 45003. DOI 10.1063/1.4945788
- O. Hauenstein, M. M. Rahman, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, S. Agarwal, V. Abetz, A. Greiner:
Biobased polycarbonate as a gas separation membrane and "breathing glass" for energy saving applications.
 Adv. Mater. Technol. **2** (2017) 1700026. DOI 10.1002/admt.201700026
- C. Hauser, T. Richter, N. Homonnay, C. Eisenschmidt, M. Qaid, H. Deniz, D. Hesse, M. Sawicki, S. G. Ebbinghaus, G. Schmidt:
Yttrium iron garnet thin films with very low damping obtained by recrystallization of amorphous material.
 Sci. Rep. **6** (2016) 052408. DOI 10.1038/srep20827
- C. Hauser, C. Eisenschmidt, T. Richter, A. Müller, H. Deniz, G. Schmidt:
Annealing of amorphous yttrium iron garnet thin films in argon atmosphere.

- J. Appl. Phys. **122** (2017) 052408. DOI 10.1063/1.4999829
- F. Heyroth, C. Hauser, P. Trempler, P. Geyer, F. Syrowatka, R. Dreyer, S. G. Ebbinghaus, G. Woltersdorf, G. Schmidt:
Monocrystalline free standing 3D yttrium iron garnet magnon nano resonators.
 Phys. Rev. Appl. **12** (2019) 054031. DOI 10.1103/PhysRevApplied.12.054031
- T. Hölscher, S. Förster, T. Schneider, M. Maiberg, W. Widdra, R. Scheer:
Light induced degradation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film surfaces.
 Appl. Phys. Lett. **111** (2017) 011604. DOI 111(1).10.1063/1.4992116
- T. Hölscher, T. Walter, T. Schneider, M. Maiberg, R. Scheer:
Device simulation of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by means of voltage dependent admittance spectroscopy.
 Thin Sol. Films **669** (2019) 345. DOI 10.1016/j.tsf.2018.11.022
- C. Husteden, F. Doberenz, N. Goergen, S. Reddy Pinnapireddy, C. Janich, A. Langner, F. Syrowatka, A. Repanas, F. Erdmann, J. Jedelská, U. Bakowsky, T. Groth, C. Wölk:
Contact-Triggered Lipofection from Multilayer Films Designed as Surfaces for in Situ Transfection Strategies in Tissue Engineering.
 ACS Appl. Mater. Interfaces **12** (2020) 8963. DOI 10.1021/acsami.9b18968
- E. Jarzembowski, B. Fuhrmann, H. Leipner, W. Fränzel, R. Scheer:
Ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with point-like back contact in experiment and simulation.
 Thin Sol. Films **633** (2016) 61. DOI 10.1016/j.tsf.2016.11.003
- E. Jarzembowski, T. Schneider, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, W. Fränzel, R. Scheer:
Enhanced light management in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by structured rear contacts.
 OSA Technical Digest (2016) PW3B.4. DOI 10.1364/PV.2016.PW3B.4
- J. Ji, A. M. Colosimo, W. Anwand, L. A. Boatner, A. Wagner, P. S. Stepanov, T. T. Trinh, M. O. Liedke, R. Krause-Rehberg, T. E. Cowan, F. A. Selim:
ZnO Luminescence and scintillation studied via photoexcitation, X-ray excitation, and gamma-induced positron spectroscopy.
 Sci. Rep. **6** (2016) 31238.
- T. Kavetsky, M. O. Liedke, M. Butterling, A. Wagner, R. Krause-Rehberg, O. Sausa, L. Meshi, I. Dahang, J. Vacik, P. Horak, D. Fuks, N. Mykytenko, A. Kivfi:
Formation of heavy clusters in ion-irradiated compounds.
 Vacuum **163** (2019) 135. DOI 10.1016/j.vacuum.2019.02.020
- P. Kavouras, I. Ratschinski, G. P. Dimitrakopoulos, H. S. Leipner, Ph. Komninou, G. Leibinger, F. Habel:
Deformation and fracture in (0001) and (10-10) GaN single crystals.
 Mater. Sci. Technol. **34** (2018) 1531. DOI 10.1080/02670836.2018.1460041
- Y.-T. Kim, J. Schilling, S. L. Schweizer, G. Sauer, R. B. Wehrspohn:
Au coated PS nanopillars as a highly ordered and reproducible SERS substrate.
 Phot. Nanostruct. Fund. Appl. **25** (2017) 65. DOI 10.1016/j.photonics.2017.03.006
- W. K. Kipnusu, M. M. Elmahdy, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, F. Kremer:
Counterbalance between surface and confinement effects as studied for amino-terminated poly(propylene glycol) constraint in silica nanopores.
 Macromolecules **52** (2019) 1864. DOI 10.1021/acs.macromol.8b02687
- W. K. Kipnusu, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, F. Kremer:
Glassy dynamics of polymethylphenylsiloxane in one- and two-dimensional nanometric confinement – A comparison.
 J. Chem. Phys. **146** (2017) 203302.
- D. S. Knoche, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, L. Mühlenbein, X. Li, A. Bhatnagar:

- Domain and Switching Control of the Bulk Photovoltaic Effect in Epitaxial BiFeO₃ Thin Films.**
Sci. Rep. **9** (2019) 13979. DOI 10.1038/s41598-019-50185-1
- J. Kong, B. Wei, T. Groth, Z. Chen, L. Li, D. He, R. Huang, J. Chu, M. Zhao:
Biom mineralization improves mechanical and osteogenic properties of multilayer-modified PLGA porous scaffolds.
J. Biomed. Mater. Res. A **106** (2018) 2714. DOI 10.1002/jbm.a.36487
- A. Krause, L. Sylla, D. Oriwol:
Plastic deformation as an origin of dislocations in cast mono.
En. Proc. **92** (2016) 833. DOI 10.1016/j.egypro.2016.07.082
- G. S. Lai, W. J. Lau, P. S. Goh, A. F. Ismail, Y. H. Tan, C. Y. Chong, R. Krause-Rehberg, S. Awad:
Tailor-made thin film nanocomposite membrane incorporated with graphene oxide using novel interfacial polymerization technique for enhanced water separation.
Chem. Eng. J. **344** (2018) 524.
- F. Lotter, U. Muehle, M. Elsayed, A. M. Ibrahim, T. Schubert, R. Krause-Rehberg, B. Kieback, T. E. M. Staab:
Precipitation Behavior in High-Purity Aluminium Alloys with Trace Elements – The Role of Quenched-in Vacancies.
phys. stat. sol. (a) **215** (2018) 1800375. DOI: 10.1002/pssa.201800375
- X. Lu, F. Li, M. Steimecke, M. Tariq, M. Hartmann, M. Bron:
Titanium as a Substrate for Three-Dimensional Hybrid Electrodes for Vanadium Redox Flow Battery Applications.
ChemElectroChem **7** (2020) 737. DOI 10.1002/celec.201901896
- M. Maiberg, T. Hölscher, E. Jarzembowski, S. Hartnauer, S. Zahedi-Azad, W. Fränzel, R. Scheer:
Verification of minority traps in Cu(In,Ga)Se₂ and Cu₂ZnSnSe₄ by means of time-resolved photoluminescence.
Thin Film Sol. **633** (2017) 208. DOI /10.1016/j.tsf.2017.02.002
- L. Mathies, D. Diddens, D. Dong, D. Bedrov, H. Leipner:
Transport mechanism of lithium ions in non-coordinating P(VdF-HFP) copolymer matrix.
Sol. State Ionics **357** (2020) 115497. DOI 10.1016/j.ssi.2020.115497
- M. Z. Minhas, H. H. Blaschek, F. Heyroth, G. Schmidt:
Sidewall depletion in nano-patterned LAO/STO heterostructures.
AIP Adv. **6** (2016), 35002. DOI 10.1063/1.4943401
- M. Z. Minhas, A. Müller, F. Heyroth, H. H. Blaschek, G. Schmidt:
Temperature dependent giant resistance anomaly in LaAlO₃/SrTiO₃ nanostructures.
Sci. Rep. **7** (2017) 5215. DOI 10.1038/s41598-017-05331-y
- S. S. Mondal, A. Bhunia, A. G. Attallah, P. R. Matthes, A. Kelling, U. Schilde, K. Mueller-Buschbaum, R. Krause-Rehberg, C. Janiak, H.-J. Holdt:
Study of the discrepancies between crystallographic porosity and guest access into cadmium-imidazolate frameworks and tunable luminescence properties by incorporation of lanthanides.
Chem. Eur. J. **22** (2016) 6905.
- S. S. Mondal, S. Dey, A. G. Attallah, A. Bhunia, A. Kelling, U. Schilde, R. Krause-Rehberg, C. Janiak, H.-J. Holdt:
Missing building blocks defects in a porous hydrogen-bonded amide-imidazolate network proven by positron annihilation lifetime spectroscopy.
Chem. Select **1** (2016) 4320.
- S. S. Mondal, S. Dey, A. G. Attallah, R. Krause-Rehberg, C. Janiak, H.-J. Holdt:
Insights into the pores of microwave-assisted metal-imidazolate frameworks showing

- enhanced gas sorption.**
Dalton Trans. **46** (2017) 4824. DOI: 10.1039/c7dt00350a
- A. Müller, C. Sahin, M. Z. Minhas, B. Fuhrmann, M. E. Flatté, G. Schmidt:
Nanoscale tunnel field-effect transistor based on a complex-oxide lateral heterostructure.
Phys. Rev. Appl. **11** (2019) 064026. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.11.064026
- S. Nanz, A. Abass, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn, C. Rockstuhl:
Strategy for tailoring the size distribution of nanospheres to optimize rough backreflectors of solar cells.
Opt. Expr. **26** (2018) A111. DOI 10.1364/OE.26.00A111
- A. B. A. A. Nassr, T. Kottakkat, M. Bron:
A simple microwave process for the preparation of cobalt oxide nanoparticles supported on carbon nanotubes for electrocatalytic application.
J. Sol. State Electrochem. **24** (2020) 131. DOI 10.1007/s10008-019-04477-1
- M. S. Niepel, F. Almouhanna, B. K. Ekambaram, M. Menzel, A. Heilmann, T. Groth:
Cross-linking multilayers of poly-L-lysine and hyaluronic acid: Effect on mesenchymal stem cell behaviour.
Int. J. Artif. Org. **41** (2018) 223.
- M. S. Niepel, B. K. Ekambaram, C.E. H. Schmelzer, T. Groth:
Polyelectrolyte multilayers of poly (L-lysine) and hyaluronic acid on nanostructured surfaces affect stem cell response.
Nanoscale **11** (2019) 2878. DOI 10.1039/C8NR05529G
- D. Oriwol, M. Trempa, L. Sylla, H. S. Leipner:
Investigation of dislocation cluster evolution during directional solidification of multicrystalline silicon.
J. Cryst. Growth **463** (2017) 1. DOI 10.1016/j.jcrysgro.2017.01.027
- G. Panzarasa, S. Aghion, G. Marra, A. Wagner, M. O. Liedke, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, R. Ferragut, G. Consolati:
Probing the impact of the initiator layer on grafted-from polymer brushes: A positron annihilation spectroscopy study.
Macromol. **50** (2017) 5574.
- P. M. Piechulla, L. Muehlenbein, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass, C. Rockstuhl, A. Sprafke:
Fabrication of nearly-hyperuniform substrates by tailored disorder for photonic applications.
Adv. Opt. Mater. **6** (2018) 1701272. DOI 10.1002/adom.201701272
- D. Pidgayko, I. Sinev, D. Permyakov, S. Sychev, F. Heyroth, V. Rutckaia, J. Schilling, A. Lavrinenko, A. Bogdanov, A. Samusev:
Direct imaging of isofrequency contours of guided modes in extremely anisotropic all-dielectric metasurface.
ACS Photon. **6** (2018) 510. DOI 10.1021/acsp Photonics.8b014871nh
- P. Pistor, T. Burwig, C. Brzuska, B. Weber, W. Fränzel:
Thermal stability and miscibility of co-evaporated methyl ammonium lead halide (MAPbX₃, X = I, Br, Cl) thin film analysed by in situ X-ray diffraction.
J. Mater. Chem. A **6** (2018) 11496. DOI 10.1039/c8ta02775g
- M. M. Qaid, T. Richter, A. Müller, C. Hauser, C. Ballani, G. Schmidt:
Radiation damping in ferromagnetic resonance induced by a conducting spin sink.
Phys. Rev. B **96** (2017) 184405. DOI 10.1103/PhysRevB.96.184405

- M. M. Qaid, M. R. Mahani, J. Sinova, G. Schmidt:
Quantifying the inverse spin-Hall effect in highly doped PEDOT:PSS.
 Phys. Rev. Res. **2** (2020) 013207. DOI 10.1103/PhysRevResearch.2.013207
- N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus:
Spin-Coating and Characterization of Multiferroic $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)/ BaTiO_3 Bilayers.
 J. Sol. State Chem. **233** (2016) 82. DOI 10.1016/j.jssc.2015.10.010
- N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, L. Bergmann, K. Dörr, S. G. Ebbinghaus:
Spin-coating of epitaxial $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ thin films on single crystalline (001)- SrTiO_3 .
 Mater. Chem. Phys. **229** (2019) 453. DOI 10.1016/j.matchemphys.2019.03.012
- N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, S. G. Ebbinghaus:
Anisotropic crystallite growth and magnetic properties of $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Cu}$) thin films prepared by spin-coating of N,N -dimethylformamide/acetic acid-solutions.
 Thin Sol. Films **636** (2017) 573. DOI 10.1016/j.tsf.2017.06.012
- N. Ramakrishnegowda, Y. Yun, D. S. Knoche, L. Mühlenbein, X. Li, A. Bhatnagar:
Activity of Sub-Band Gap States in Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ Thin Films.
 Adv. Electron. Mater. **6** (2020) 1900966. DOI 10.1002/aelm.201900966
- T. Richter, M. Paleschke, M. Wahler, F. Heyroth, H. Deniz, D. Hesse, G. Schmidt:
Spin pumping and inverse spin Hall effect in ultrathin SrRuO_3 films around the percolation limit.
 Phys. Rev. B **96** (2017) 184407. DOI 10.1103/PhysRevB.96.184407
- S. Rümmler, M. Steimecke, S. Schimpf, M. Hartmann, S. Förster, M. Bron:
Highly Graphitic, Mesoporous Carbon Materials as Electrocatalysts for Vanadium Redox Reactions in All-Vanadium Redox-Flow Batteries.
 J. Electrochem. Soc. **165** (2018) A2510. DOI 10.1149/2.1251810jes
- H. Rupp, D. Döhler, P. Hilgeroth, N. Mahmood, M. Beiner, W. H. Binder:
3D Printing of Supramolecular Polymers: Impact of Nanoparticles and Phase Separation on Printability.
 Macromol. Rapid Com. **40** (2019) 1900467. DOI 10.1002/marc.201900467
- H. Rupp, W. H. Binder:
3D-printing of core-shell capsule composites for post-reactive and damage sensing applications.
 Adv. Mater. Technol. **5** (2020) 2000509. DOI: 10.1002/admt.202000509
- V. Rutckaia, F. Heyroth, A. Novikov, M. Shaleev, M. Petrov, J. Schilling:
Quantum dot emission driven by Mie resonances in silicon nanostructures.
 Nano Lett. **17** (2017) 6886. DOI 10.1021/acs.nanolett.7b03248
- V. Rutckaia, F. Heyroth, G. Schmidt, A. Novikov, M. Shaleev, R. Savelev, J. Schilling, M. Petrov:
Luminescence Enhancement in One-Dimensional Mie-Resonant Arrays.
 arXiv:2006.13185
- V. Rutckaia, J. Schilling, V. Talalaev, F. Heyroth, A. Novikov, M. Shaleev, M. Petrov, I. Staude:
Experimental demonstration of Purcell effect in silicon Mie-resonators with embedded $\text{Ge}(\text{Si})$ quantum dots.
 SPIE Nanosci. Eng. **10721** (2018). DOI 10.1117/12.2320056
- N. Sardana, V. Talalaev, F. Heyroth, G. Schmidt, C. Bohley, A. Sprafke, J. Schilling:
Localized surface plasmon resonance in the IR regime.
 Opt. Expr. **24** (2016) 254. DOI 10.1364/OE.24.000254
- T. Schneider, J. Tröndle, B. Fuhrmann, F. Syrowatka, A. Sprafke, R. Scheer:
Ultrathin CIGSe Solar Cells with Integrated Structured Back Reflector.
 Solar RRL **4** (2020) 2000295. DOI 10.1002/solr.202000295

- A. Senichev, P. Corfdir, O. Brandt, M. Ramsteiner, S. Breuer, J. Schilling, L. Geelhaar, P. Werner:
Electronic properties of wurtzite GaAs: A correlated structural, optical and theoretical analysis of the same polytypic GaAs nanowire.
Nano Res. **11** (2018) 4708.
- J. Sievers, F. Heyroth, S. Schlenker, G. Schmidt, A. Sprafke, M. Below, C. Reinhardt, J. Schilling:
Periodic metal resonator chains for Surface Enhanced Raman Scattering (SERS).
arXiv:2007.10709
- K. Skrzypek, Y. Brito Barrera, T. Groth, D. Stamatialis:
Endothelial and beta cell composite aggregates for improved function of a bioartificial pancreas encapsulation device.
Int. J. Artif. Org. **41** (2018) 152.
- S. Spannenberger, V. Miß, E. Klotz, J. Kettner, M. Cronau, A. Ramanayagam, F. di Capua, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, M. Vogel, B. Roling:
Annealing-induced vacancy formation enables extraordinarily high Li⁺ ion conductivity in the amorphous electrolyte 0.33 Lil + 0.67 Li₃PS₄.
Sol. State Ionics **341** (2019) 115040. DOI 10.1016/j.ssi.2019.115040
- I. Staude, J. Schilling:
Metamaterial-inspired silicon nanophotonics.
Nature Phot. **11** (2017) 274
- M. Steimecke, S. Rümmler, M. Kühhirt, M. Bron:
A linear sweep voltammetric procedure applied to scanning electrochemical microscopy for the characterization of carbon materials towards the vanadium(IV)/(V)-redox system.
ChemElectroChem, **3** (2016) 318. DOI 10.1002/celec.201500386
- M. Steimecke G. Seiffarth, M. Bron:
In situ characterization of Ni and Ni/Fe thin film electrodes for oxygen evolution in alkaline media by a Raman-coupled scanning electrochemical microscope setup.
Anal. Chem. **89** (2017) 10679. DOI 10.1021/acs.analchem.7b01060
- M. Steimecke, G. Seiffarth, C. Schneemann, F. Oehler, S. Förster, M. Bron:
Higher-Valent Nickel Oxides with Improved Oxygen Evolution Activity and Stability in Alkaline Media Prepared by High-Temperature Treatment of Ni(OH)₂.
ACS Catal. **10** (2020) 3595. DOI 10.1021/acscatal.9b04788
- L. Stockmeier, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, M. Zschorsch, L. Lehmann, J. Friedrich:
Electrically inactive dopants in heavily doped as-grown Czochralski silicon.
Sol. State Phen. **242** (2016) 10.
- A. Uedono, S. Armini, Y. Zhang, T. Kakizaki, R. Krause-Rehberg, W. Anwand, A. Wagner:
Surface sealing using self-assembled monolayers and its effect on metal diffusion in porous low-k dielectrics studied using monoenergetic positron beams.
Appl. Surf. Sci. **368** (2016) 272. DOI 10.1016/j.apsusc.2016.01.267
- A. Uedono, M. M. Islam, T. Sakurai, C. Hugenschmidt, W. Egger, R. Scheer, R. Krause-Rehberg, K. Akimoto:
Vacancy behavior in Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ layers grown by a three-stage coevaporation process probed by monoenergetic positron beams.
Thin Sol. Films **603** (2016) 418. DOI 10.1016/j.tsf.2016.02.057
- H. Uhlig, G. Adouane, C. Bluhm, S. Zieger, R. Krause-Rehberg, D. Enke:
Positron-annihilation-lifetime-spectroscopy (PALS) for the characterization of bimodal silica-gel synthesized by pseudomorphic transformation.
J. Porous Mater. **23** (2016) 139. DOI 10.1007/s10934-015-0063-1

- M. Wahler, N. Homonnay, T. Richter, A. Müller, C. Eisenschmidt, B. Fuhrmann, G. Schmidt:
Inverse spin Hall effect in a complex ferromagnetic oxide heterostructure.
Sci. Rep. **6** (2016) 28727. DOI 10.1038/srep28727
- A. Wagner, W. Anwand, A.G. Attallah, G. Dornberg, M. Elsayed, D. Enke, A. E. M. Hussein, R. Krause-Rehberg, M. O. Liedke, K. Potzger, T. T. Trinh:
Positron annihilation lifetime spectroscopy at a superconducting electron accelerator.
J. Phys. Conf. Ser. **791** (2017) 012004.
- T. Walther, N. Quandt, R. Köferstein, R. Roth, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus:
BaTiO₃-CoFe₂O₄-BaTiO₃ trilayer composite thin films prepared by chemical solution deposition.
J. Eur. Ceram. Soc. **36** (2016) 559. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.009
- T. Walther, U. Straube, R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus:
Hysteretic magnetoelectric behavior of CoFe₂O₄-BaTiO₃ composites prepared by reductive sintering and reoxidation.
J. Mater. Chem. C **4** (2016) 4792.
- O. Wid, J. Bauer, A. Müller, O. Breitenstein, S. S. Parkin, G. Schmidt:
Investigation of non-reciprocal magnon propagation using lock-in thermography
J. Physics D **50** (2017) 134001. DOI 10.1088/1361-6463/aa5d24
- Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, D. Park, A. Bhatnagar:
Long range ordering of 71° domain walls in epitaxial BiFeO₃ thin films.
Appl. Phys. Lett. **113** (2018) 042901.
- H. Zhang, A. W. Maijenburg, X. Li, S. L. Schweizer, R. B. Wehrspohn:
Bifunctional heterostructured transition metal phosphides for efficient electrochemical water splitting.
Adv. Funct. Mater. **34** (2020) 2003261. DOI 10.1002/adfm.202003261
- Y. Zhang, J. Ge, B. Mahmoudi, S. Foerster, F. Syrowatka, A. W. Maijenburg, R. Scheer:
Synthesis and Characterization of Spinel Cobaltite (Co₃O₄) Thin Films for Function as Hole Transport Materials in Organometallic Halide Perovskite Solar Cells.
ACS Appl. En. Mater. **3** (2020) 3755. DOI 10.1021/acsaem.0c00230
- H. Zhang, D. J. Hagen, X. Li, A. Graff, F. Heyroth, B. Fuhrmann, I. Kostanovskiy, S. L. Schweizer, F. Caddeo, A. W. Maijenburg, S. Parkin, R. B. Wehrspohn:
Atomic layer deposition of cobalt phosphide for efficient water splitting.
Angew. Chem. **59** (2020) 17172. DOI 10.1002/anie.202002280
- G. Zhou, T. Groth:
Host responses to biomaterials and anti-inflammatory design – A brief review.
Macromol. Biosci. **18** (2018) 1800112. DOI 10.1002/mabi.201800112

Qualifizierungsarbeiten am IZM 2016–2019

Jennifer Arndt:

Präparation und GDOES Tiefenprofilierung von hochdotierten $\text{In}_2\text{S}_3\text{n}$ Schichten für Zwischenbandsolarzellen.

Masterarbeit (2019)

Martin Baumann:

Prozessierung großflächiger Substrate im Rahmen des neuartigen Konzeptes der bewegten Belichtung.

Masterarbeit (2016)

Chris Bluhm:

Untersuchungen des Ausheilverhaltens von abgeschreckten Al-0.025at%In-Legierungen mit Hilfe der digitalen Positronen-Lebensdauerspektroskopie.

Masterarbeit (2016)

Ayham Dalla:

Positronen-Annihilations-Spektroskopie an photovoltaischen $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ -Schichten.

Dissertation (2016)

Ahmed G. A. A. Elsharif:

Study of the pore systems of metal-organic frameworks, mesoporous silica, and low-k dielectric layers by means of positron annihilation spectroscopy.

Dissertation (2018)

Claudia Erhardt:

Kompositdielektrika als Energiespeicher.

Dissertation (2016)

Arrigo Facchini:

Laser Interference Lithography Technique for Back-Contact Microstructuring of $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Solar Cells.

Masterarbeit (2018)

Thomas Fläschel:

Herstellung und Charakterisierung von Superkondensatorfolien mittels Linearbeschichtung.

Masterarbeit (2016)

Jens Glenneberg:

Untersuchungen zur Morphologie und Zusammensetzung von 0–3 Kompositdielektrika neuartiger Kondensatoren zur Energiespeicherung.

Dissertation (2019)

Sandra Gutjahr:

Thermische Leerstellen in Aluminium-Indium-Legierungen (Al-0.025at%-In-Proben).

Bachelorarbeit (2016)

Jonas Hamperl:

Vergleich verschiedener Kontaktierungsverfahren für Superkondensatoren.

Bachelorarbeit (2016)

Christoph Hauser:

Herstellung und Charakterisierung von Yttrium- Eisen-Granat-Schichten.

Masterarbeit (2017)

Eric Hirschmann:

Optimierung der Positronen-Annihilation-Lebensdauer-Spektroskopie durch die Einführung eines digitalen Messsystems und dessen Anwendung zur Untersuchung der Frühstadien in Aluminiumlegierungen.

- Masterarbeit (2016)
Konstantin Holst:
Analyse der 3D Partikelverteilung in Keramik–Polymer-Kompositen.
Bachelorarbeit (2019)
- Alaaeldin M. H. Ibrahim:
The role of trace elements on formation of quenched-in vacancies and precipitation hardening in Al-alloys.
Dissertation (2019)
- Jeen Jamil:
A study of glow discharge optical emission spectroscopy for the analysis of solid and layered materials.
Masterarbeit (2017)
- Marco John:
Untersuchung tiefenabhängiger Defektprofile mittels eines monoenergetischen Positronenstrahlensystems bei simultanem Ionenbeschuss.
Dissertation (2017)
- Christian Kriete:
Herstellung und Charakterisierung von Superkondensatorfolien mit Pedot:PSS-Kontaktierung.
Masterarbeit (2017)
- Steve Lippold:
Präparation und Charakterisierung von Si-Nanostrukturen für die Thermoelektrik.
Masterarbeit (2016)
- Lisa Mottl:
Charakterisierung einer mittels Spin-coating hergestellten, thermoresponsiven pNIPAM-Oberfläche.
Bachelorarbeit (2019)
- Paul Nosenko:
Untersuchung von Al–Sn-Legierungen unter Abschrecken zu tiefen Temperaturen und anschließendes Ausheilen der eingeschreckten Leerstellen.
Bachelorarbeit (2018)
- Alexej Nossula:
Fraktionierung und Größenbestimmung der BaTiO₃-Partikel zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von BTO-Kompositen.
Bachelorarbeit (2018)
- Antonia Rieche:
Untersuchungen zur schädigenden Wirkung von Licht an anorganischen Pigmenten.
Bachelorarbeit (2018)
- Alexander Schindler:
Luftultraschall-Untersuchungen an Kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff mit komplexer Geometrie und limitiertem Zugang.
Masterarbeit (2017)
- Ivan Smirnov:
Positronen Untersuchungen an porösen Systemen.
Bachelorarbeit (2016)
- Clemens Wittke:
Messung offener Volumina in Polymeren am Beispiel von S-SBR/BR-Mischungen.
Bachelorarbeit 2019

Mitveranstalter von Tagungen 2016–2019

- Tagung des Fachverbandes MI: Mikrosonden+Mikroskopie zur DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, 07.–11.03.2016, Regensburg. Organisatoren E. Langer, H. S. Leipner.
- International Workshop on Slow Positron Beam Techniques (SLOPOS-14) 22.–27.05.2016 Matue City, Japan. Mitglied des International Advisory Committees: R. Krause-Rehberg
- 13th International Conference BIAMS, 05.–09.06.2016, Versailles. Mitglied des International Advisory Committees: H. S. Leipner
- Extended defects in semiconductors, 25.–29.09.2016, Les Issambres. Mitglied des International Advisory Committees: H. S. Leipner
19. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik »Surface meets Light«, 05.–07.09.2016, Soest. Mitglied des wissenschaftlichen Komitees H. S. Leipner
- Tagung des Fachverbandes MI: Mikrosonden+Mikroskopie zur DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, 19.–24.03.2017, Dresden, Organisatoren E. Langer, H. S. Leipner.
- Treffen deutscher Positronengruppen 2017. 27.–28.03.2017, Würzburg. Mitglied des Organisationskommittees: R. Krause-Rehberg
- Positron Studies of Defects (PSD-17), Dresden-Rossendorf, 03.–08.09.2017. Mitglied des International Advisory Committees: R. Krause-Rehberg
- Symposium Kristalline Festkörper und deren Mikrostruktur zur DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie gemeinsam mit der European Physical Society, 11.–16.03.2018 Berlin. Organisatoren: E. Langer, H. S. Leipner.
- 14th International conference Beam injection assessment of microstructures in semiconductors (BIAMS), 18.–21.06.2016, Seol, Korea. Mitglied des International advisory committees: H. S. Leipner.
- 7th International meeting on Spin in organic semiconductors (SpinOS), 13.–16.08.2018 Halle. Local organizers: G. Schmidt, F. Heyroth, H. S. Leipner.
- 18th International conference on Positron annihilation (ICPA), 19.–24.08.2018 Orlando, USA. Mitglied des International advisory committees: R. Krause-Rehberg.
20. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA), 03.–05.09.2018 Soest. Mitglied des wissenschaftlichen Komitees H. S. Leipner.
- International conference Extended defects in semiconductors (EDS), 24.–29.09.2018 Thessaloniki, Griechenland. Mitglied des International advisory committees: H. S. Leipner.
- 15th International workshop on Slow positron beam techniques & applications (SLOPOS-15), 2.–6.9.2019 Praha. Mitglied des International advisory committees: R. Krause-Rehberg.

