



.: Nanotechnikum Weinberg :.

Interdisziplinäres Zentrum
für Materialwissenschaften

Jahresbericht 2018



Martin-Luther-Universität
Halle–Wittenberg

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

🌐 www.cmat.uni-halle.de
✉ info@cmat.uni-halle.de
☎ +49 345 5525471

Redaktion: H. S. Leipner
© All rights reserved CMAT Halle 2019

Grußwort

Als geschäftsführender Direktor des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften möchte ich mich kurz vorstellen. Ich leite als Professor die Arbeitsgruppe für Nanostrukturierte Materialien am Institut für Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität. Zurzeit leite ich als geschäftsführender Direktor das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften (IZM) in Zusammenarbeit mit den anderen Direktoren und Herrn PD Dr. Leipner als Wissenschaftlichem Geschäftsführer. Seit 2010 geben wir jährlich für das IZM einen Jahresbericht heraus, der über die Aktivitäten im Zentrum selbst und im Reinraum des Nanotechnikums berichten soll. Der Bericht, den Sie jetzt in der Hand halten, beinhaltet die Arbeiten im Jahr 2018.

Über Rückmeldung und neue Ideen für weitere Zusammenarbeiten würden wir uns sehr freuen.

Georg Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	6
Personal des IZM	8
Drittmittelfinzen	9
Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg	11
Ausgewählte Forschungsergebnisse	17
Direct synthesis and characterization of periodic Cu LIL-microstructures into $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	19
Perovskite-structured ABO_3 oxides for photovoltaic effect and multiferroic properties	21
Biodegradable encapsulation methods	23
Influence of highly diluted alloying elements on the formation of vacancies in aluminum	25
Influence of trace elements on the formation of quenched-in vacancies in aluminum alloys	27
Elektrische Charakterisierung von Nanokompositen aus P(VDF-HFP) und TiO_2	31
Schädigende Wirkungen von Licht an anorganischen Buntpigmenten in Bindemittelmatrizen	33
Untersuchungsmethodik zur Bewertung der schädigenden Wirkung von optischer Strahlung	35
Joint development of efficient perovskite-CIGS tandem solar devices	37
Nano porous alumina structures (AAO) as anti-biofouling surfaces	39
GDOES: CCD-Signal bei Anregung mit einer gepulsten Hochfrequenzplasmaquelle	43
Prozessentwicklung und Charakterisierung der PECVD von SiN-Passivierungsschichten	45
Untersuchungen von Kompositschichten für Li-Ionen Batterien	49
Herstellung von Kompositschichten für Energiespeicher aus Acetonlösungen	51
Hochauflösende Charakterisierung von Grenzflächenoxiden für neuartige Solarzellenkonzepte	53
Herstellung von AAO Templates zur elektrochemischen Synthese von vernetzten Nanodrähten	55
Titan als neuartiges Substrat für dreidimensionale Elektroden in Redox-Flow-Batterien	57
Morphologische Untersuchungen an Keramik–Polymer-Kompositfilmen	59
Perkolierende Cluster und die elektrische Leitfähigkeit in Keramik–Polymer-Kompositfilmen	61
Hochbrechende, optisch resonante TiO_2 -Strukturen mit korrelierter Unordnung	63
Quantifying the Inverse spin-Hall effect in highly doped PEDOT:PSS	65
Abscheidung epitaktischer $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Kompositfilme auf SrTiO_3 -Substraten	67
Free-standing films created by dip coating for wound dressing applications	69
Spin mixing conductance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{SrRuO}_3$ trilayers	71
Spin-Transport mit inselförmiger Zwischenschicht in $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{C}_{60}$ /Platin-Heterostrukturen	73
Luminescence Enhancement by Collective Mie-Resonances	75
Perfect periodically ordered porous alumina templates	77
Gedruckte Kondensatoren	79
„InZell“ Intelligente Feststoffzelle	81
Producing RCA cleaned charge carrier lifetime test structures	83
Publikationen des IZM	85

Das Forschungsnetzwerk im Nanotechnikum Weinberg

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

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

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

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



2018



2018 war ein vergleichsweise ruhiges Jahr. Trotzdem gab es einige Entwicklungen. Das IZM war aktiv an der Durchführung der internationalen Tagung SPINOS in Halle beteiligt. Der neue maskenlose UV-Belichter ML3 wurde installiert und beschleunigt nun vieles. Dort wo Flexibilität in der Lithographie aber Auflösung im Mikrometerbereich gefordert ist, kann nun der Elektronenstrahl durch UV-Licht ersetzt werden. Dies beschleunigt die Belichtung und kann die Zeit von vielen Stunden auf wenige Minuten reduzieren sowie die Elektronenstrahlithographie entlasten. Außerdem gelang es dem IZM ein großes Projekt einzuwerben. Das Projekt INZELL (Intelligente Feststoffzelle) des IZM gemeinsam mit der Enspring GmbH wird seit 2018 durch das Land Sachsen-Anhalt durch ein EFRE-Projekt gefördert. Auf der einen Seite werden materialwissenschaftliche Grundlagen von keramischen Dünnschichtbatterien erforscht, wo es um die Steigerung der Ionenleitfähigkeit geht und um die intrinsische Erfassung von Batterieparametern wie u.a. Ladungszustand, Temperatur und Alterungszustand. Auf der anderen Seite geht es in der Kooperation mit dem Industriepartner gleichzeitig um Überlegungen zur technologischen Umsetzung, wo Verfahren wie 3D-Druck neben konventionellen Hochvakuumbeschichtungsverfahren erprobt werden. Auch erhielten wir zum Jahresende die Zusage der Förderung eines neuen Rasterelektronenmikroskops, das das alte XL30 ESEM ersetzen wird. Dieses Mikroskop ist eines der „Arbeitstiere“ des IZM und Basis vieler Zusammenarbeiten. Das neue Gerät wird vieles vereinfachen und noch bessere Bilder liefern. Allerdings sind bis dahin noch viele bürokratische Hürden zu nehmen.

Mit freundlichen Grüßen,

Prof. Dr. Georg Schmidt

Privatdoz. Dr. Hartmut S. Leipner

Personal des IZM

Direktorium

Prof. Dr. G. Schmidt	Institut für Physik	(Geschäftsführender Direktor)
Privatdoz. Dr. H. S. Leipner	IZM	(Wissenschaftlicher Geschäftsführer)
Prof. Dr. W. Binder	Institut für Chemie	
Prof. Dr. T. Groth	Institut für Pharmazie	
Prof. Dr. I. Mertig	Institut für Physik	
Prof. Dr. R. Scheer	Institut für Physik	

Wissenschaftlicher Beirat

Dr. M. Diestelhorst	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg
Prof. Dr. D. Enke	Universität Leipzig
Prof. Dr. H. Gross	Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Prof. Dr. R. Wehrspohn	Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik

Permanente Mitarbeiter

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

Drittmittelfinanzen

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

Förderer	Kurzname	Laufzeit	Gesamtbetrag in €	Projektleiter
DFG	SFB/TRR 227	01.01.2018–31.12.2021	719.000	G. Schmidt G. Woltersdorf T. Kampfrath
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
DFG	Hyperlinsen	01.07.2015–30.06.2018	200.000	J. Schilling
DFG	OSV	01.09.2016–31.08.2019	210.500	G. Schmidt
BMBF	Struktursolar II	01.10.2015–30.09.2018	955.000	R. Scheer
DFG	SFB 762 TP B9	01.01.2016–31.12.2019	541.000	G. Schmidt
LSA	Photovoltaik und Photonik	01.08.2016–31.12.2019	1.500.000	J. Schilling D. Lausch
LSA/EFRE	INZELL	19.07.2017–18.07.2020	964.254	H. S. Leipner R. Schlegel
BMBF	ZIK SiLi-nano/ AG Light for Hy- drogen – Nanostructure design for pho- tocatalytic water splitting	01.10.2017–30.09.2021	3.664.323	A. W. Maijen- burg
DFG	GR 1290/12-1	01.01.2018–31.12.2020	238.000	T. Groth
LSA	CBS7	01.10.2016–30.09.2019	167.000	T. Groth
ESF	AGRIPOLY Funktionspo- lymere	01.10.2017–30.09.2020	78.000	T. Groth
DAAD	Anti-inflammato- rische Oberflä- chenmodifizie- rungen	01.10.2015–30.04.2019	45.000	T. Groth
DFG	Tailored Disor- der	01.07.2015–31.08.2018	220.850	R. Wehrspohn

Industrieprojekte

Titel	Laufzeit	Gesamtbetrag in €	Projektleiter
Effiziente Energiespeicherung auf neuartigen K-Cap-Kondensatoren	01.04.2015–30.06.2018	1.000.000	F. Lange H. S. Leipner

Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg

Reinraumbereich

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

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

Lithographie

- JEOL JBX 6300FS (Bj. 2008) [MPI für Mikrostrukturphysik]
elektrostatischer Elektronenstrahlbelichter mit Feldemissionskathode und laserinterferometrisch kontrolliertem Probenstisch sowie elektrostatischem Ablenksystem, Primärstrahlenergie: 100 keV, 8"-Wafer mit Schreibfeld bis zu 6", Driftstabilität (nm/h) → 0, kleinste Strukturgröße 5 nm, Field stitching accuracy 14 nm, Overlay accuracy 8 nm
- Raith PIONEER (Bj. 2010) [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Elektronenstrahlbelichter mit Feldemissionskathode und laserinterferometrisch kontrolliertem Probenstisch, Primärstrahlenergie: 0.5...30 keV, Strahldurchmesser (Auflösung) ≤ 2.5 nm (≤ 1.6 nm), kleinste Strukturgröße ≤ 20 nm, Field stitching accuracy ≤ 50 nm (mean + 2σ), Overlay accuracy (alignment) ≤ 50 nm (mean + 2σ), Laserstage travel range 50 mm × 50 mm × 25 mm
- SUSS MJB-3 Mask Aligner [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
UV-Belichter mit 365 nm Beleuchtung, Wafergröße max. 3", Auflösung der Belichtung 0.8 μm, Maskenalignment: > 0,25 μm
- OBDUCAT Nanoimprinter NIL-2,5" [MPI für Mikrostrukturphysik]
Hotembossing max. 250 °C, 70 bar, max. Stempel-Substratgröße 65 mm Durchmesser
- Laserinterferenzlithographie [IZM/AG Nichtlineare Nanophotonik]
Herstellung regelmäßiger Nanostrukturen mit Perioden von 150...700 nm, max. Probengröße: 50 mm Durchmesser, Laser: 266 nm, 50 mW und 10 mW
- ML3 maskenloser UV-Belichter ML3 (DMO) [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Laserschreiber mit Spiegelarray, 385 nm Laser, 150 mm × 150 mm Probengröße

Trockenätzen

- Oxford Plasmalab 100 System [ZIK SiLi-nano]
reaktives Ionenätzen, Plasmaquelle RIE/ICP mit max. 300 W/5000 W, Wafer 4" oder 6", zwei Prozesskammern (F- bzw. Cl-Prozesse)

- Plasmaätzer Diener Nano (Bj. 2007) [IZM]
Ätzen, Aktivieren und Reinigen von Oberflächen für nachfolgende Prozesse, Prozess- und Spülgase: O₂, N₂, Ar, Generator LF 40 kHz mit max. 300 W
- Ionenstrahlätzanlage [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
für Argonionen, mit Strahlneutralisierung, Substratrotation und -kühlung sowie SIMS-Endpunktdetektion

Beschichtung

Hochvakuumanlagen zur homogenen Beschichtung ganzer Wafer

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

Waferprocessing

- Nassbänke für die RCA-Reinigung von 4", 6" und 8"-Wafern [IZM]
*beheizbare PTFE-Prozessbecken mit Medienumlauf und Partikelfiltration, Quick-Dump-Rinser zum Spülen mit LF-Endpunktdetektion
Trockenschleudern Semitool SRD 101 für Prozesscarrier*
- Nassbänke mit beheizbaren Quarz- und Kunststoffbecken [IZM]

Ätzen von Wafern bis 6" sowie Quick-Dump-Rinsern mit LF- Endpunktindikation

- Heizplatten und Spincoater WSD-400 [IZM]
zum Aufbringen homogener Schichten für Photo- bzw. E-Beam-Resists
Spincoater mit Vakuumchucks für Probengrößen von 5×5 mm² bis 3" und max. 8000 rpm
- Spincoater Laurell WS-400 [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
zur Schleuderbeschichtung homogener Lackschichten für Photo- bzw. E-Beam-Lithographie, Vakuumchucks für Probengrößen von 5×5mm² bis 3", max. 8000 U/min
- 2 Abzüge für Arbeiten mit HF [IZM]
- Heizplatten Gestigkeit PZ14 [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]
Temperaturbereich bis 350 °C

Inspektion und Kontaktierung

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

Laborbereich

Elektronenmikroskopie

- STEM VG HB 501 UX (Bj. 1990) [IZM]
analytisches Raster-Transmissionselektronenmikroskop mit kalter Feldemissionskathode, Elektronenenergieverlustspektrometer (Gatan ENFINA 1000) und EDX-Option, Primärstrahlenergie: 100 keV, max. Ortsauflösung: ca. 1 nm (Analytik), EELS-Energieauflösung 0.4 eV (in Aussonderung)
- 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 (EDAX-SiLi-Detektor) zur hochaufgelösten Oberflächenabbildung von Proben auch unter Gasatmosphäre (ESEM-Mode), Primärstrahlenergie: 0,5...30 kV, Druckbereich: Hochvakuum oder 0,3...10 Torr (E-SEM), Temperaturbereich: -5...60 °C, Strahldurchmesser bei 30 kV: 2 nm, bei 1 kV: 5 nm
- Rasterelektronenmikroskop JSM 6400 (Bj. 1995) [IZM]
Rasterelektronenmikroskop mit LaB₆-Kathode und Kathodolumineszenzspektrometer und EBIC-Zusatz (Point Electronic) zur mikroskopischen Charakterisierung elektrischer Eigenschaften, Bildverarbeitungssystem DISS4, Kühl-/Heiztisch, Vierpunktmessung

Klassische TEM- und SEM-Präparation für Festkörperproben

[IZM]

- Fadensägen, Ultraschallbohrer, Schleif- und Poliergeräte, Dimpler
- Precision Ion Polishing System Gatan 691
Ar-Ionenätzer
- Gatan Duomill 600
Ar-Ionenätzer, Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff (in Aussonderung)
- 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, Böschungssätzverfahren, hochauflösende in-situ-Ionen-Sputterbeschichtung

Optische Charakterisierung

- Lichtmikroskop Leica DM RXE (Bj. 1995) [IZM]
Lichtmikroskop mit TV-Kamera zur Hellfeld-, Dunkelfeld- und Polarisationsmikroskopie in Verbindung mit einem SIS analysis Bildverarbeitungssystem, Extended focal imaging, differentieller Interferenzkontrast
- Ramanmikroskop LabRam Dilor (Bj. 1999) [IZM]
zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität, Dotierung, Verspannung etc. von ramanaktiven Proben, räumliche Auflösung: 1...10 μm , spektrale Auflösung: 2...6 cm^{-1}
- spektrales Ellipsometer J. A. Woollam M-2000V (Bj. 2007) [IZM]
zur Bestimmung von Schichtdicke, Homogenität, Rauigkeit sowie komplexem Brechungsindex von dünnen Einzel- und Multischichten, 370...1000 nm
- Zeiss Auflichtmikroskop Axio Imager [IZM]
Kontrast: HF/DF/DIC, Digitalkameraaufsatz zur Bildaufnahme, Objektive 5 \times /20 \times /100 \times
- Ramanspektrometer Horiba LabRAM HR Evolution VIS-NIR (Bj. 2013) [ZIK SiLi-nano]
Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität, Dotierung, Relaxation etc. von ramanaktiven Proben; Anregungslaser: 532 nm und 633 nm; polarisationsabhängige Messungen; oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie
- 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, ZIK SiLi-nano]
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
- Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3000 [Institut für Physik, AG Werkstoffwissenschaften]
Contact mode, Close Contact mode sowie Phase Contrast mode zur Unterscheidung der Materialsteifigkeit, conductive AFM mit TUNA-Modul
- DME Nanotechnologie DS95-50 AFM (Bj. 2013) [IZM]
Multimode-AFM (contact mode, close contact modes, phase contrast, STM-mode), Abbildung atomarer Stufen, SNOM

Elektrische und thermoelektrische Charakterisierung

[IZM]

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

Probenpräparation

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

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

Direct synthesis and characterization of periodic Cu LIL-microstructures into $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

Ana María Araújo-Cordero^{1,3}, Bodo Fuhrmann², Francesco Caddeo³, Michael Bron¹, Wouter Maijenburg³

¹Technische Chemie erneuerbarer Energien, Institut für Chemie Technische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, von-Danckelmann-Platz 4 D-06120 Halle (Saale).

²Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle, Heinrich-Damerow-Straße 4 D-06120 Halle (Saale)

³Light for Hydrogen, ZIK SiLi-nano®, Karl-Freiherr-von-Fritsch-Straße 3 D-06120 Halle

We are investigating the partial conversion of regularly arranged Cu microstructures into Metal-Organic Frameworks (MOFs) to study their performance in heterogeneous catalysis, more specifically water photolysis. In this study, we combined two main concepts to improve the photoelectrodes performance: microstructures deposited onto the photoelectrode to increase the surface area in contact with the reagents [1], and MOFs used as a photosensitizer to convert into H_2 and O_2 utilizing a broader range of the solar spectrum [2].

MOFs are crystalline materials composed of two components or sub-building units in their structures: a metal node and a bridging ligand. The selection of these two components, arranged periodically in the crystalline lattice, gives to the MOFs their physicochemical properties making them suitable in different applications like gas storage, chemical separation and heterogeneous catalysis [3].

The proposed Cu conversion process into Cu-based MOFs is divided into three general steps: first, the photoresist patterning and developing to generate a template on a ITO electrode; second, the deposition of the selected metal, Cu through evaporation in this study; and finally, the in situ conversion of the arranged Cu microstructures into $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ [4]. This process is described in detail in Table 1.1. All the samples were

pretreated with an adhesion promoter to enhance the photoresist adherence to the ITO surface.

We converted the Cu microstructures by immersion without bias into a 50/50 ethanol/water solution containing 5.8 mM 1,3,5-Benzene-tricarboxylic acid (BTC) for 15 minutes at 25 °C to evaluate the feasibility, stability, and adhesion of the synthesized $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. We are doing experiments using electrochemical oxidation to optimize the MOFs coating, maintaining the initial shape of the Cu microstructure. Our research goals are: to achieve a controlled Cu complete conversion into MOF, to synthesize other Cu-based MOFs with photoactive organic linkers, and finally, to characterize the photo-electrochemical properties of the designed electrodes.

In conclusion, LIL generates a periodically arranged template with high reproducibility in our experiments. To the best of our knowledge, there is no synthesis reported of metallic nanostructures directly deposited onto transparent ITO substrates via LIL.

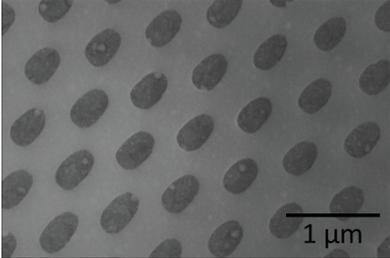
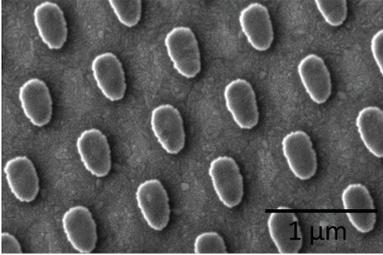
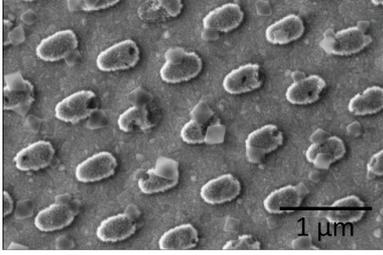
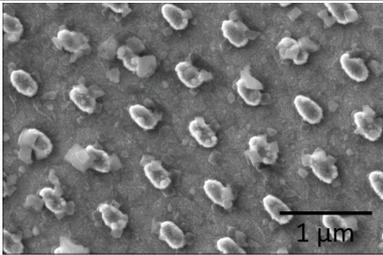
[1] P. V. Kamat: *The Journal of Physical Chemistry C* **111.7** (2007) 2834-2860.

[2] T. Zhang, L. Wenbin: *Chemical Society Reviews* **43.16** (2014): 5982-5993.

[3] M. Dincă, L. François: *MRS Bulletin* **41.11** (2016): 854-857.

[4] A. W. Maijenburg et al.: *GSI Scientific Report APPA-MML-M* (2014): 15120

Table 1. Process description to convert arranged Cu microstructures into hybrid $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-Cu}$ material.

Step	Cross section scheme	Top-view SEM image	Description
1			A negative photoresist was spin coated onto a clean ITO glass substrate. The sample was then exposed to a deep UV light beam in a Lloyd's mirror set up ($\theta:15^\circ$) to crosslink the resist and imprint the periodic pattern. Subsequently, the photoresist was developed by immersion in a 0.17 N AR-N300-475 developer for 45 seconds.
2			After development, the sample was placed into an evaporation chamber to be coated with a Cu thin film.
3 a			The remaining photoresist and the Cu deposited on top of it was removed in acetone using an ultrasonic bath for 1 minute.
4 a			An unbiased conversion for 15 minutes at 25 °C was performed to convert the Cu microstructures partially or totally to the desired MOF. In this case, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$
3 b			One variant of the process was to perform the conversion before the removal of the patterned photoresist.
4 b			Once a partial or total MOF conversion is performed, the remaining photoresist is removed by immersion in acetone in an ultrasonic bath for one minute.

 Photoresist
 Cu
 Cu- based MOF

Investigation of perovskite-structured ABO_3 oxides for photovoltaic effect and multiferroic properties

Akash Bhatnagar, Daesung Park, 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

The maximum efficiency obtainable from a conventional *pn*-junction based silicon solar cell is defined by the Shockley–Queisser limit [1] and is around 33%. The limit can be mostly attributed to the charge separation mechanism which involves a space-charge region formed at the junction between p and n-doped silicon. Another consequence of such a junction is the limitation of maximum open circuit voltage to 1.1V. Therefore, immense efforts have been devoted lately to find alternative charge separation mechanisms.

In this regard, the photovoltaic effect observed in the ferroelectric oxides is of great interest. Ferroelectrics are materials which possess switchable polarization with the atoms arranged in perovskite structure. The photovoltaic effect has been investigated to be arising from shift-mechanism and is driven by symmetry of the material, rather a junction [2]. The effect can result in extremely large open circuit voltages which are not limited by the band gap of the material.

The most suitable material to analyze this effect is BiFeO_3 grown in the form of thin films on oxide substrates. The strain imposed by the lattice mismatch between the film and the substrate assists in orienting the ferroelastic domains via which the photo effect can be modulated. Thin films of BiFeO_3 were fabricated on SrTiO_3 substrates using pulsed laser deposition. Long range ordering of domains was obtained by depositing the films in plasma environment comprising of half oxygen and half argon. The argon ions were essential in orienting the out-of-plane component of polarization in one direction which resulted in extremely well ordered domains (Fig. 1a). Similar samples were utilized to analyze the photovoltaic effect. The electrodes on the samples were accurately aligned in perpendicular and parallel-direction to the domains using photolithography process. Around 5 nm of chromium and 95 nm

of gold was deposited using electron-beam evaporation (Fig. 1b). The obtained open circuit voltages range from nearly 0 V to 50 V (Fig. 1c). The voltages were found to be sensitive to the alignment of the electrodes.

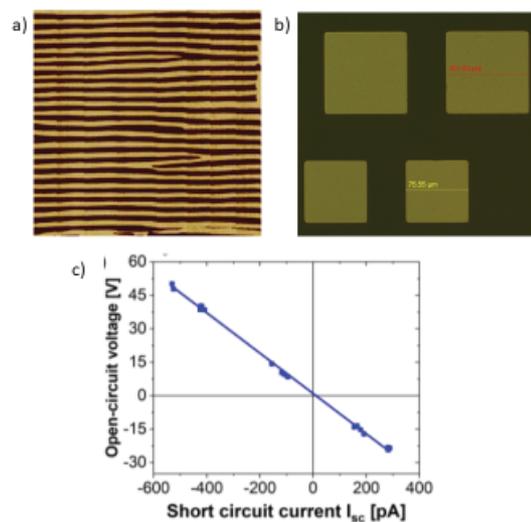


Figure 1: a) Long range domains in BiFeO_3 film measured with piezo force microscope ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ image). b) Electrodes made with photolithography and e-beam evaporation process. c) Open circuit voltages and corresponding short circuit current measured with 405 nm illumination

In another study, ceramic samples of perovskite-structured LaAlO_3 were synthesized and doped with boron. The resultant charge imbalance forces the boron ions to settle interstitially within the lattice of LaAlO_3 . Photolithography and e-beam evaporation were utilized to engineer the electrodes for electrical measurements. Consequently, phenomenon of resistive switching was clearly observed, i.e. modulation of resistance across the measurement-gap upon poling with electric fields (Fig. 2). The samples also exhibited anomalous photovoltaic and magnetic response which was attributed to the formation

of defect levels within the band gap of LaAlO_3 . Henceforth, a strategy for electromagnetic functionalization of dielectric oxide materials was proposed.

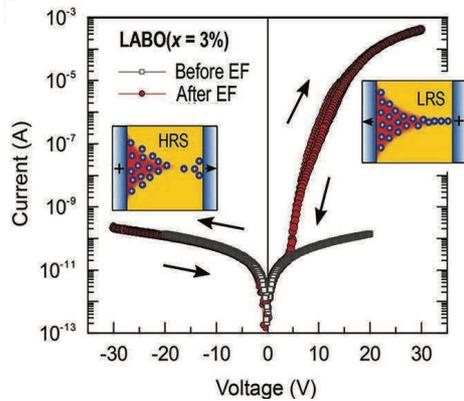


Figure 2: Resistive switching observed in 3% boron-doped LaAlO_3 ceramics. After electroforming (EF) or poling process, high and, low-resistance states were obtained.

[1] W. Shockley, H. J. Queisser: *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510.

[2] Y. Fridkin: *Photoferroelectrics* Berlin: Springer 1979.

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

Relevant publications in 2018 with the above stated results

Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, D. Park, A. Bhatnagar: *Appl. Phys. Lett.* **113**, 042901 (2018).

D.-S. Park, G. Rees, H. Wang, D. Rata, A. Morris I.V. Maznichenko, S. Ostanin, A. Bhatnagar, C. Choi, R. Jónsson, K. Kaufmann, R. Kashtiban, M. Walker, M., C.T. Chiang, E. Thorsteinsson, Z. Luo, I. Park, J. Hanna, I. Mertig, K. Dörr, HP Gíslason, C. McConville: *Adv. Mater.* **30**, 1802025 (2018).

Biodegradable encapsulation methods: Emulsions-/evaporation method and 3D printing (Uni-CBS1)

W. H. Binder

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

The encapsulation of pharmaceutically active substances in the scale of nanometers (50 - 500 nm)¹ offers a challenge with regard to defined capsule sizes, thicknesses of the shell, stability and material combinations². Thus there is a demand to optimize particle size distribution and core-shell-interactions of the capsules, especially with a hydrophobic, liquid core and a polymer shell.³⁻⁴ In this project new methods are developed based on emulsion-/evaporation methods and 3D printing. For the capsule shell biodegradable polymers like polycaprolactone or poly-L-lactide are tested, whereas the hydrophobic core consists of different terpenes as model compounds.

The encapsulation via the emulsion-/evaporation method (Figure 1) is based on the evaporation of the solvent and a subsequent phase-segregation process between the polymer- and oil-phases. After dissolving both, the polymer and the oil in a good solvent like dichloromethane, the organic solvent is emulsified yielding an oil-in-water emulsion with different aqueous surfactants, under formation of a stable micro emulsion by use of sonication. Finally the organic solvent is allowed to evaporate over night,⁵ yielding capsules with different size, size-distribution, encapsulation efficiency and re-suspension-properties.

In Figure 2 typically freeze-dried PLLA capsules filled with hydrophobic oil are shown. as analyzed by SEM methods. The capsules display a size of 120 ± 40 nm, when measuring the capsules in solution directly after the syntheses and before freeze-drying via dynamic light scattering (DLS), they show a size around 160 ± 40 nm. The difference in size presumably is due to swelling of the polymer in water and therefore resulting in a thicker shell. Figure 2 shows a strategy to achieve better storage properties due to an extra coating around the capsules, in which the capsules are dispersed in a polyvinyl alcohol solution before freeze-drying.

During the freeze-drying the water evaporates and the polymer in solution is forming an additional coating around the capsules, subsequently improving the dispersibility of the capsules after freeze-drying.

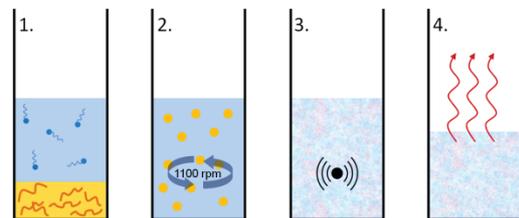


Fig. 1: Encapsulation procedure

In summary nanocapsules with a size below 200 nm could be obtained and analyzed by SEM methods. The emulsion-/solvent evaporation method is an easy and upscale able process to synthesize those materials. In the future the biodegradation of the capsules *in vitro* and maybe *in vivo* will be evaluated.

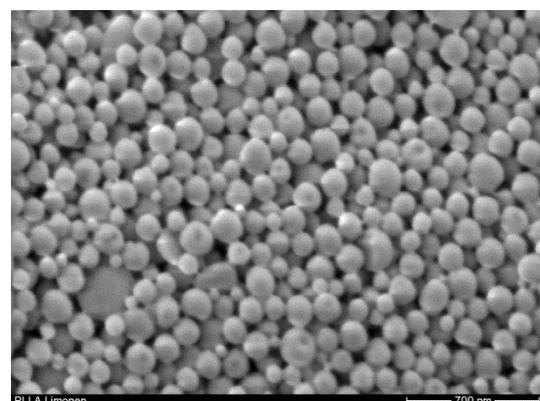


Fig. 2: Freeze-dried PLLA capsules filled with Limonene

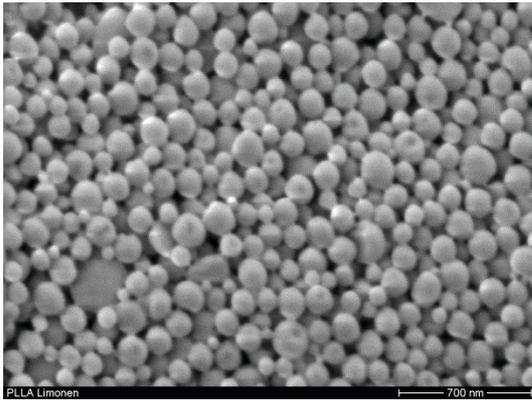


Fig. 3: Freeze-dried PLLA capsules coated with a PVA matrix

We kindly thank the DFG (DFG projects BI 1337/8-1 and BI 1337/-2) as well as the Leistungszentrum Chemie- und Biosystemtechnik for financial support.

1. Schulz, M.; Binder, W. H., Mixed Hybrid Lipid/Polymer Vesicles as a Novel Membrane Platform. *Macromol. Rapid Commun.* 2015, 36 (23), 2031-2041.
2. Döhler, D.; Michael, P.; Binder, W. H., Cu-AAC-Based Click Chemistry in Self-Healing Polymers. *Accounts of Chemical Research* 2017, 50 (10), 2610-2620.
3. Döhler, D.; Rana, S.; Rupp, H.; Bergmann, H.; Behzadi, S.; Crespy, D.; Binder, W. H., Qualitative sensing of mechanical damage by a fluorogenic "click" reaction. *Chem. Commun.* 2016, 52 (74), 11076-11079.
4. Zhao, Y.; Döhler, D.; Lv, L.-P.; Binder, W. H.; Landfester, K.; Crespy, D., Facile Phase-Separation Approach to Encapsulate Functionalized Polymers in Core-Shell Nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.* 2014, 215 (2), 198-204.
5. Zhao, Y.; Fickert, J.; Landfester, K.; Crespy, D., Encapsulation of Self-Healing Agents in Polymer Nanocapsules. *Small* 2012, 8 (19), 2954-2958.

Influence of highly diluted alloying elements on the formation of vacancies in aluminum

Mohamed Elsayed^{1,2}, Reinhard Krause-Rehberg¹

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

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

Aluminum and its alloys are widely used, and thus, it is very important to study their properties. Highly diluted Al alloys were studied.

The positron lifetime was measured in the pure aluminum reference material at RT. The sample showed only one lifetime component with the lifetime value of 158 ps, which is ascribed to positron annihilation in the defect-free bulk Al. The samples are homogenized and quenched in ice water at different temperatures (420 and 620 °C). The quenched Al reference samples showed an average lifetime of 171 ps, this value is close to that of the defect-free reference sample (158 ps). This indicates that concentration of the defects generated in the material by quenching is very low. The sample is isochronally annealed and the lifetime is measured at RT after each annealing step. The results are displayed in Fig. 1. With annealing the Al sample, the lifetime decreases and reaches the bulk value very fast. In order to keep the vacancies thermally stable, alloying elements are added to pure Al to bind the vacancies. The highly diluted Al alloys (Al-Cu, Al-Pb, Al-Sb, Al-Bi) are quenched at temperatures in the range of 520–550 °C. It is surprisingly found that these alloys show average positron lifetime values very similar to that of the Al reference sample. There are two possibilities to explain the lifetime behavior observed in these alloys; either the solubility of these elements in Al is very low and/or the binding energy of vacancies to the atoms of these elements is very small and thus the generated defects are not thermally stable. Only the Al-Sb alloy showed an average lifetime of about 200 ps, which is higher than the other alloys and pure Al, but the lifetime reaches the bulk value very fast, after annealing at 50 °C. This means that the generated defects are most likely not thermally stable. The influence of the binding energy will be studied by quenching the alloys to lower tempera-

tures (< -50 °C) in order to examine the thermal stability of the vacancies and their concentration.

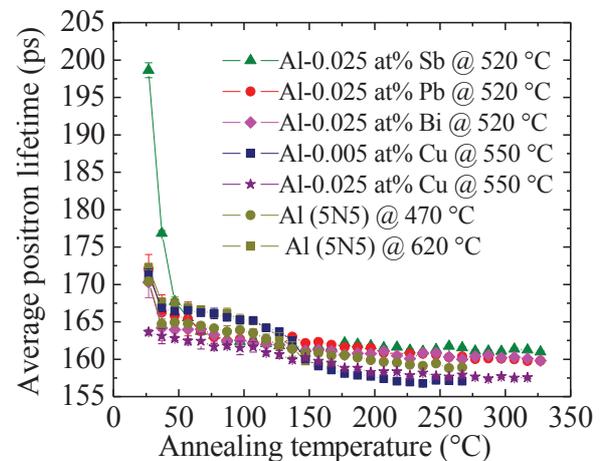


Fig. 1. The average positron lifetime as a function of the annealing temperature. The positron lifetime is measured in pure Al and Al-Cu, Al-Bi, Al-In, Al-Sn, Al-Pb alloys at RT after each annealing step.

The Al-0.025 at% Sn alloy is quenched at 620 °C and measured by positron lifetime. The sample showed an average lifetime of 240 ps, which is much higher than that of the bulk lifetime value (158 ps), indicating the existence of a high defect concentration created upon quenching the samples. This is also observed as a strong increase of the intensity I_2 to about 85 %. The samples showed a defect-related lifetime of $\tau_2=264$ ps. This value is higher than that of a single vacancy (240 ps) and lower than that of a divacancy (280 ps) [1]. However, the presence of Sn can explain this result. It is most likely that Sn atoms bind Al vacancies forming V-Sn complexes. This complex involves either a single vacancy or a divacancy in an inward-relaxed structure. This can be clarified by performing coincidence Doppler broadening spectroscopy, which is very sensitive to the chemical surroundings of the positron trapping center [2].

The sample is isochronally annealed and subjected to positron lifetime measurements after each annealing step. The average lifetime remains almost constant with annealing up to ~ 70 °C, then slightly decreases reaching 215 ps at 120 °C. With further increase of the annealing temperature, τ_{av} increases very slightly and reaches 220 ps at annealing temperature of 150 °C, thereafter decreases reaching the bulk value at 340 °C. The defect-related lifetime (264 ps) is found to remain constant up to the annealing temperature of 70 °C, then decreases to a minimum value of 240 ps at 110 °C. Here, there are two possibilities, either the V-Sn complexes are dissociated and the single vacancies are obtained or the Sn atoms start to precipitate and the number of Sn atoms involved in the V-Sn complexes or in the near surroundings of the V-Sn complexes increases, i.e., the electron density increases, and thus, the lifetime decreases. With further increase of annealing temperature, τ_2 increases and reaches a value of 280 ps, which corresponds to divacancies. τ_1 is always less than the bulk lifetime.

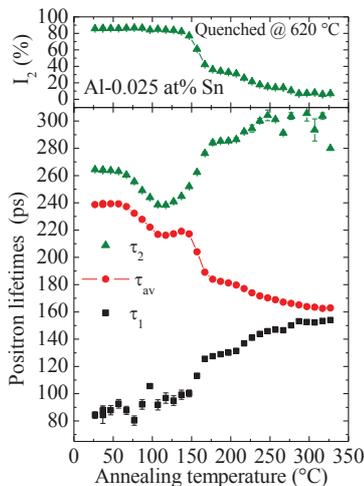


Fig. 2. The positron lifetime measured in Al-0.025 at% Sn alloy at RT as a function of annealing temperature. The lifetime decomposition (first and second components) and the average lifetime are presented in the lower panel. The intensity of the second component I_2 is presented in the upper panel.

The Intensity I_2 remains almost constant at ~ 83 % up to an annealing temperature of ~ 150 °C (top of Fig. 2). I_2 decreases with further increase of annealing temperature. Another alloy (Al-0.025 at% In) is quenched at different temperatures in the range 320-620 °C. The positron lifetime measure-

ments are performed at RT immediately after quenching and subsequently after each annealing temperature. The results are displayed in Fig. 3.

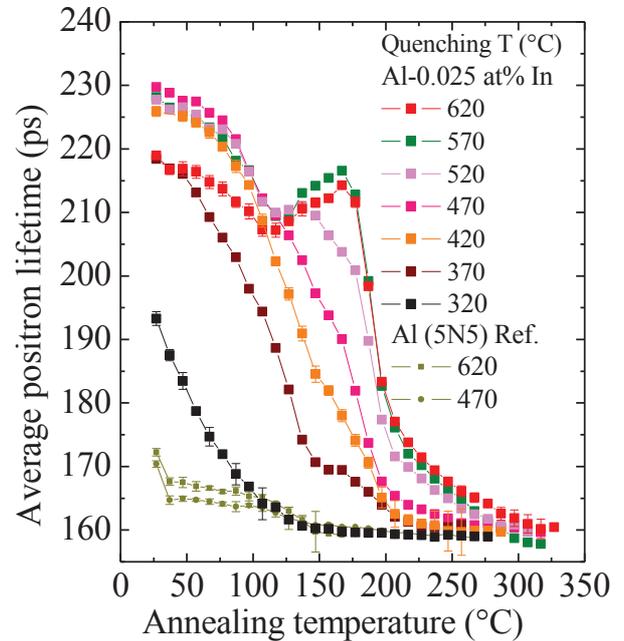


Fig. 3. The average positron lifetime measured in Al-0.025 at% In alloy quenched at different temperatures in comparison to Al reference sample. The measurements were performed at RT after each annealing step.

As obviously shown in Fig. 3, immediately after quenching (at RT), the average lifetime increases with increasing quenching temperatures up to 470 °C, where τ_{av} reaches 230 ps. This lifetime is much higher than that obtained in the quenched pure Al (170 ps), what indicates that In atoms bind vacancies forming V-In complexes, acting as positron trapping centers. With further increase of quenching temperature, it is found that τ_{av} decreases slightly to 220 ps at 620 °C. This can be attributed to In solubility. Almost, no phase diagram is available for the binary alloy Al-In at this low In content. It is expected that the In solubility in Al reaches a maximum at $T \leq 500$ °C. The solubility of In at $T > 500$ °C is most likely beyond the solution phase, and thus the concentration of In decreases slightly. This means that the concentration of In-vacancy complexes decreases. This is observed as a decrease of the average positron lifetime at quenching temperatures > 500 °C.

- [1] M.J. Puska and R. M. Nieminen, J. Phys. F: Met. Phys. **13** (1983) 333.
- [2] M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, W. Anwand, M. Butterling, B. Korff, Phys. Rev. B **84** (2011) 195208.

Influence of trace elements on the formation of quenched-in vacancies in aluminum alloys

Mohamed Elsayed^{1,2}, Alaa-Eldin Ibrahim^{1,3}, Reinhard Krause-Rehberg¹

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

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

³Department, Aswan University, 81528 Aswan, Egypt

Aluminum and its alloys are technologically very important, and thus, it is very important to study the effect of vacancies on their properties, specially the mechanical properties. Highly diluted Al alloys were studied by positron annihilation spectroscopy. This study was conducted to explain the distinct increase of the hardness of Al-cu alloy upon the addition of some trace elements such as In and Sn.

The Al (99.9995%) reference sample showed only one-lifetime component with the lifetime value of 158 ps at room temperature (RT), this is ascribed to positron annihilation in the defect-free bulk Al. Highly diluted (Al-Cu, Al-In, Al-Sn, Al-Sb, Al-Bi, Al-Pb) alloys were studied. The samples were solution heat treated at temperatures in the range 320–620°C and quenched into ice water ($\sim 0^\circ\text{C}$).

The Al-0.025 at% In alloy is quenched from 620 °C into ice water and measured by positron lifetime at room temperature (RT). The sample showed an average lifetime of 220 ps (Fig. 1), which is much higher than that of the bulk lifetime value (158ps), indicating the existence of a high defect concentration created upon quenching the samples. This is also observed as a strong increase of the intensity I_2 to about 80%. The samples showed a defect-related lifetime of $\tau_2=247$ ps. This value is slightly higher than that of the single vacancy (240 ps) and much lower than that of a divacancy (280 ps) [1]. However, the presence of In can explain this result, where In atoms bind Al vacancies forming V-In complexes. Due to the large atomic size of the solute atom (In), this defect lifetime ($\tau_2=247$ ps) is expected to be corresponding most likely to a divacancy-In complex. This is supported by the theoretical calculations of the lifetime and confirmed by the coincidence Doppler broadening spectroscopy, which is very sensitive to the chemical surroundings of the positron trapping center [2].

The sample is isochronally annealed for 30 minutes in steps of 10 degrees and cooled down to RT for the positron lifetime measurements after each annealing step. I_2 slightly increases with annealing up to 130°C, see Fig. 1.

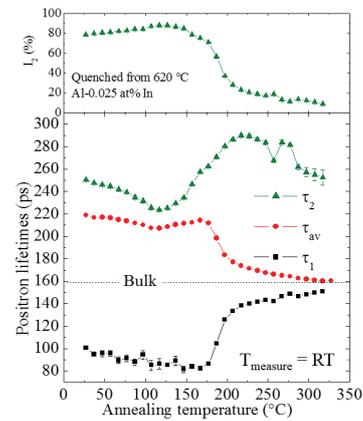


Fig. 1. The positron lifetime measured in Al-0.025 at% In alloy at RT as a function of annealing temperature. The lifetime decomposition (first and second components) and the average lifetime are presented in the lower panel. The intensity of the second component I_2 is presented in the upper panel.

The defect lifetime decreases with annealing reaching a minimum value of 224 ps after annealing at 130°C, this lifetime value is relating to a detachment of a weaker bound vacancy from the complex, i.e., it corresponds to monovacancy-In complex. Further increase of the annealing temperature leads to an increase of the defect lifetime due to the dissociation of complexes, and thus vacancies become mobile and agglomerate forming clusters, its intensity decreases with annealing and vanishes at $T > 300^\circ\text{C}$, where the average lifetime reaches the bulk value. The formation of V-In complex is confirmed by the coincidence Doppler broadening spectroscopy, where the ratio curve of the as-quenched Al-In alloy is similar to that of the In reference curve (Fig. 2), indicating the presence

of In in the near vicinity of vacancies, and thus forming the complexes. The In signal is increased upon annealing the quenched sample up to 130°C due to precipitation of In nearby vacancies, thus the electron density increased, which corresponds to the minimum value of τ_2 (224 ps) observed over annealing of the sample. The In signal decreases with further increase of annealing temperature and vanishes at $T > 300^\circ\text{C}$.

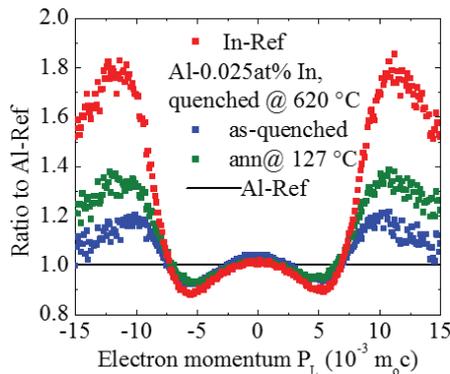


Fig. 2. Coincidence Doppler broadening spectroscopy measurements performed on Al-In alloy in the as-quenched state and after annealing up to 127°C.

The Al-Sn alloy shows lifetime results very similar to those of Al-In one. This indicates that atoms of both trace elements In and Sn bind vacancies strongly forming complexes thermally stable up to about 150°C, then the complexes dissociate and vacancies are released. It is noteworthy that the behavior of the trace elements In and Sn explains the increase of hardness of Al-Cu alloy upon the addition of these two trace elements to the alloy (Fig. 3).

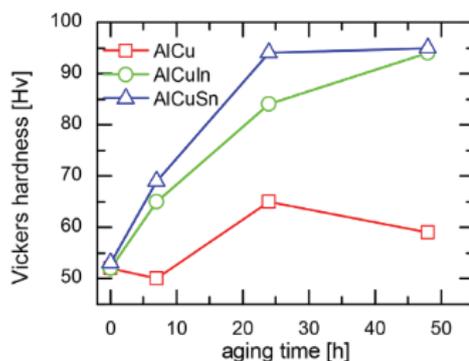


Fig. 3. Vickers hardness of Al-1.3 at% Cu alloy with and without trace elements (0.045 at% In or Sn) aged at 150°C [3].

As clearly shown in the lifetime behavior, In and Sn atoms bind the quenched-in vacancies forming vacancy-solute atom complexes thermally stable up to about 150°C. This means that quenched-in vacancies are captured by solute atoms and not mobile up to this temperature, what leads to suppressing the formation of Guinier-Preston Zones (GPZs). At annealing temperatures higher than 150°C, the complexes dissociate and vacancies are released, they enhance the formation of high density of particles via enhancing Cu transportation, what leads to a distinct increase of the hardness (Fig. 3).

In contrast, in case of Al-cu alloy without trace elements, the formation of GPZs is enhanced by the quenched-in vacancies (immediately after quenching). These vacancies disappear at $T > 150^\circ\text{C}$, prior the formation of θ' phase, which is responsible for showing the best material hardness. Therefore, no enhancement of the formation θ' particles occurs, and thus no clear increase of the hardness is observed (Fig. 3).

In order to show the effect of In and/or Cu, a high pure aluminum reference sample is treated under the same conditions mentioned above, it showed an average positron lifetime of 171 ps, which is close to that of the defect-free reference sample (158 ps) and much lower than the value obtained in case of quenched Al-In alloy (220 ps), indicating that the concentration of the defects generated in the material by quenching is very low. This confirms too that In atoms bind vacancies forming complexes. The sample is isochronally annealed and the lifetime is measured at RT after each annealing step. The results are displayed in Fig. 4. With annealing the Al sample, the lifetime decreases and reaches the bulk value very fast.

The effect of other trace elements (Cu, Sb, Bi, Pb) on the formation of quenched-in vacancies was investigated. The highly diluted Al alloys (Al-Cu, Al-Pb, Al-Sb, Al-Bi) are quenched from temperatures in the range of 520-550°C. It is surprisingly found that these alloys show average positron lifetime values very similar to that of the Al reference sample (Fig. 4). This can be attributed either to the low

solubility of these elements in Al matrix and/or to the small binding energy of vacancies to the atoms of these elements and thus the generated defects are not thermally stable. Only the Al-Sb alloy showed an average lifetime of about 200 ps, which is higher than the other alloys and pure Al, but the lifetime reaches the bulk value very fast, after annealing at 50 °C. This means that the generated defects created in these alloys are most likely not thermally stable.

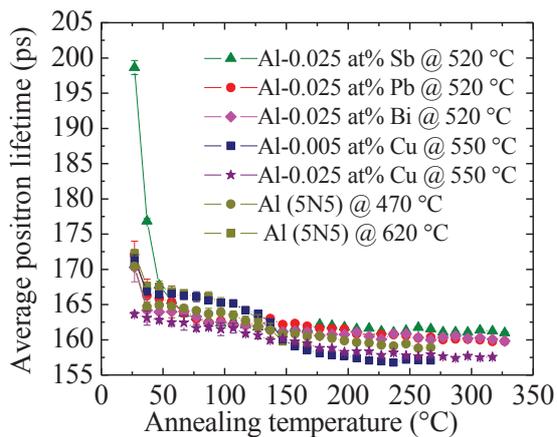


Fig. 4. The average positron lifetime as a function of the annealing temperature. The positron lifetime is measured in pure Al and Al-Cu, Al-Bi, Al-In, Al-Sn, Al-Pb alloys at RT after each annealing step.

The influence of the binding between vacancies and atoms of these trace elements was investigated through studying the thermal stability of the vacancies and their concentration upon quenching these alloys from 620°C to low temperature (-110°C). Ethanol was cooled down to -110°C by adding liquid nitrogen and used as a quenching medium. The sample-source sandwich was prepared and also installed in the sample holder of the cryostat in the same medium at -110°C. The samples were measured in the temperature range 150-180K, then isochronally annealed in the range up to 500K for 30 minutes in steps of 10 degrees. After each annealing step, they were cooled down to 180K for the positron lifetime measurements.

The Al reference sample showed a defect-related lifetime of 242ps corresponding to monovacancies. It remains constant over the annealing temperature range. Its intensity I_2 is higher than 80% (high defect concentration) and remains constant in the

temperature range 150-240K, see Fig. 5. The annealing stage of monovacancy is found to be 240-320K, which agrees well with that observed in case of the proton-irradiated Al at 20K [4]. At temperatures > 320K, the average lifetime is still by 6ps higher than the bulk level, this can be attributed to the existence of dislocations created by quenching due to the temperature gradient. Dislocations have a lifetime similar to that of monovacancies (240ps) and anneal at high temperatures.

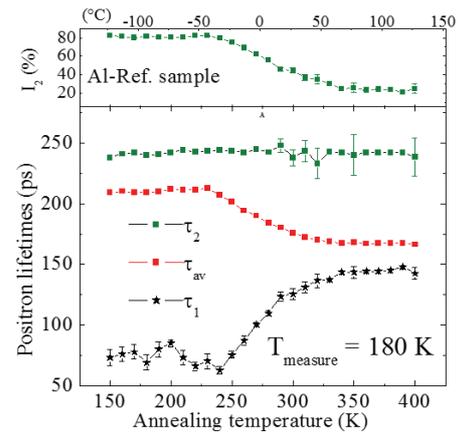


Fig. 5. Pure Al reference sample quenched from 620°C to -110°C. The positron lifetime is measured at 180K. The lifetime components are presented in the lower panel and the intensity I_2 is presented in the upper panel.

The Al-0.025 at% Cu alloy is treated under the same conditions, it showed lifetime results very similar to those of pure Al reference sample. The defect lifetime is found to be 244ps corresponding to monovacancies. In addition, the alloy shows the same annealing stage (Fig. 6). This indicates that Cu atoms do not bind vacancies. This is in good agreement with the ab-initio calculations, which predicted a binding energy of only 20meV [5].

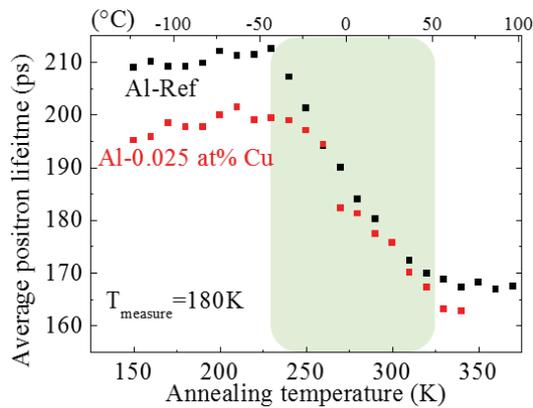


Fig. 6. The average positron lifetime measured in Al-0.025 at% Cu alloy quenched from 620°C to -110°C in comparison with that of the reference one. The alloy shows the same annealing stage of the Al reference sample.

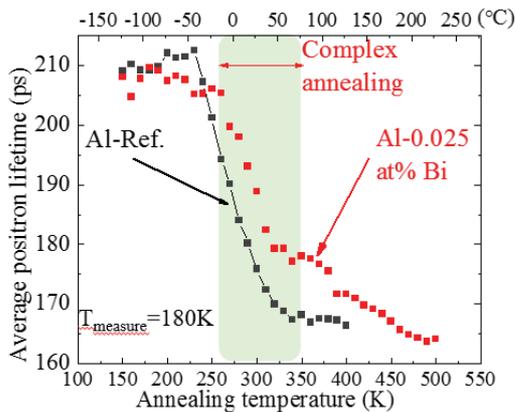


Fig. 7. The average positron lifetime measured in Al-0.025 at% Bi alloy quenched from 620°C to -110°C in comparison with the Al reference one. The annealing stage of the alloy is close to that of the Al reference sample.

The Al-Bi alloy showed a defect positron lifetime of 252 ps, which corresponds to divacancy-Bi complex. The complex anneals in the temperature range (annealing stage) of 240-350K. This stage is close to that of monovacancies observed in the Al reference sample (240-320K). This means that there is a weak binding between vacancies and Bi atoms. However, the theoretical calculation predicted a binding energy value of 410 meV. Our experimental results indicate that the calculation is wrong. A similar behavior is observed in case of the Al-Pb alloy.

To conclude, In and Sn capture (and thus keep) the quenched-in vacancies up to about 150°C, then vacancies are released at higher temperatures and enhance the formation of θ' phase, what leads to a clear increase of the alloy strength. On the other hand, the other trace elements (Cu, Sb, Bi, Pb) show a weak binding to vacancies, and thus no influence on the hardness.

- [1] M.J. Puska and R. M. Nieminen, J. Phys. F: Met. Phys. **13** (1983) 333.
- [2] M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, W. Anwand, M. Butterling, B. Korff, Phys. Rev. B **84** (2011) 195208.
- [3] Lotter et al., Phys. Status Solidi A **215** (2018) 1800038.
- [4] Linderoth et al., PRB **35** (1987) 5524.
- [5] C. Wolverton, Acta Materialia **55** (2007) 5867.

Elektrische Charakterisierung von Nanokompositen aus P(VDF-HFP) und TiO₂ für den Einsatz als dielektrischem Energiespeicher

Marius Falkenstein¹, T. Band¹, T. Mälzer^{2,4}, S. G. Ebbinghaus³, H. S. Leipner², M. Diestelhorst¹, K. Dörr¹

¹ Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

² Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

³ Institut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

⁴ enspring GmbH, D06120 Halle

Dielektrische Filme aus P(VDF-HFP)/TiO₂-Nanokompositen wurden auf ihre Verwendbarkeit als Energiespeicher geprüft. Dazu wurden sie einer umfangreichen dielektrischen Charakterisierung unterzogen. Diese beinhalteten Experimente sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen.

Dielektrische Energiespeicher übertreffen schon heute die Leistungsdichten von Batterien um mehrere Größenordnungen. Die erreichbaren Energiedichten sind aber oft noch zu gering. Man arbeitet daher an der Entwicklung neuer Materialien.

Besonders interessant sind dabei Komposite, da sich so die positiven Eigenschaften verschiedenen Materialien kombinieren lassen. Im Allgemeinen sollte ein Dielektrikum für eine maximale Energiedichte eine hohe Permittivität und elektrische Belastbarkeit besitzen. Gleichzeitig müssen energetische Verluste verhindert werden.

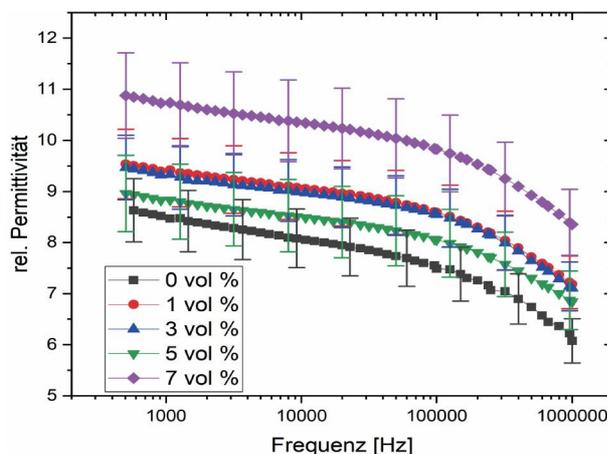


Abb. 1: Spektrum der rel. Permittivität der vier Komposte und des reinen Polymers

Mit P(VDF-HFP) wurde ein Polymer mit hoher Belastbarkeit und geringen Verlusten als Matrix für eine TiO₂-Keramik mit hoher Permittivität gewählt. Die Füllerpartikel hatten einen Durchmesser von <1µm. Sie wurden in unterschiedlichen Konzentrationen, von 1 bis 7 vol% in die Polymerlösung eingebracht. Daraus wurden mittels Linearbeschichtung Filme mit Dicken von weniger als 10µm hergestellt. Zur elektrischen Charakterisierung wurden über Sputtern kreisrunde Aluminiumelektroden auf die Filme gebracht.

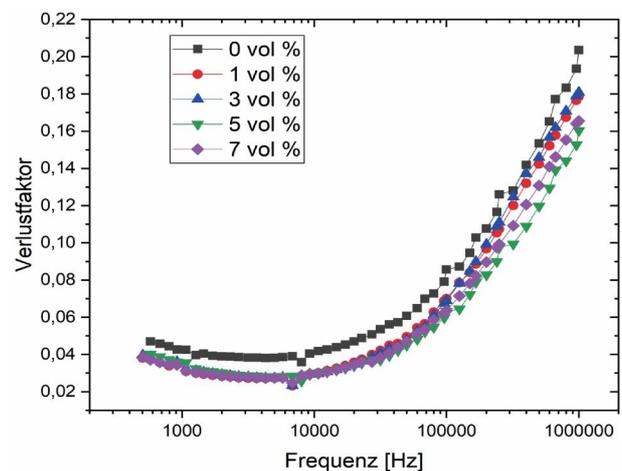


Abb. 2: Spektrum des Verlustfaktors der vier Komposte und des reinen Polymers

Zwischen 1 kHz und 1 MHz zeigten alle Filme die typischen dielektrischen Spektren eines VDF-basierten Polymers. TiO₂ hatte keinen sichtbaren Einfluss auf den qualitativen Verlauf. Die Permittivität der Komposite war jedoch signifikant erhöht. Der Verlustfaktor war gleichzeitig geringer. Eine Korrelation zwischen der Permittivität und dem Anteil an

TiO₂ konnte nicht festgestellt werden. Allerdings brachte die Ermittlung der Probendicken auch eine relativ große Messunsicherheit mit sich.

Bei einer geringen Frequenz von 2 Hz wurden die D(E)-Charakteristiken der Filme studiert. Daraus konnte direkt die nutzbare Energiedichte abgeleitet werden. Der Einfluss der Leitfähigkeit auf die gemessene dielektrische Verschiebung konnte durch unipolares Zyklieren eliminiert werden. Zusätzlich konnte dadurch die Leitfähigkeit der Proben aus diesen Messungen abgeleitet werden.

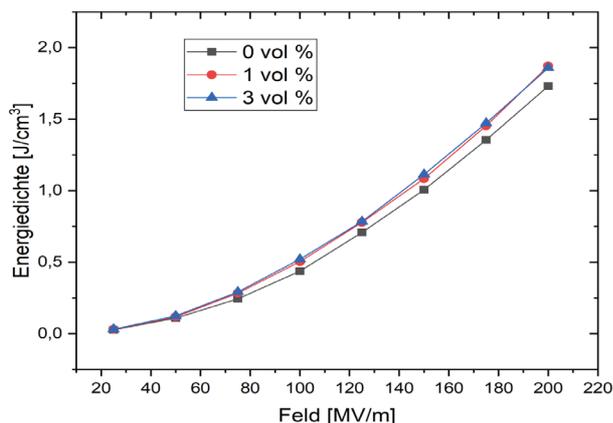


Abb. 3: Energiedichte in Abhängigkeit von der maximalen Feldstärke bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur zeigten die Komposite eine erhöhte maximale Energiedichte um circa 25 %. Wieder war keine Korrelation zum Füllgrad festzustellen. Die Leitfähigkeit der Komposite war jedoch um mindestens den Faktor 4 gegenüber dem Polymer erhöht. Aus der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von P(VDF-HFP) von der Feldstärke und der Filmdicke ließ sich der Mechanismus der elektrischen Leitung bestimmen. Es handelt sich um die raumladungslimitierte Leitung nach Mott und Gurney [1]. In den Kompositen muss mindestens ein zusätzlicher Mechanismus wirken. Die Feldabhängigkeit ist hier grundlegend anders.

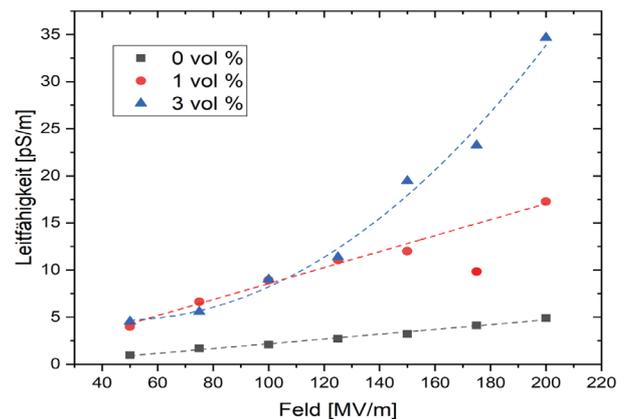


Abb. 4: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der maximalen Feldstärke bei Raumtemperatur

Beim Erwärmen stieg die nutzbare Energiedichte aller Probe linear an. Es fanden sich zwei Bereiche mit unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten. Der Übergang lag bei etwa 60°C. Mit zunehmender TiO₂-Konzentration schwächte sich der Übergang ab. Offenbar durchläuft P(VDF-HFP) in diesem einen ferroelektrischen Phasenübergang. Die Leitfähigkeit nahm mit der Temperatur exponentiell zu. Das spricht für eine thermische Aktivierung zusätzlicher Ladungsträger.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein Komposit, genau wie reines P(VDF-HFP) drei unterschiedliche Mechanismen für die Selbstentladung besitzt. Der schnellste Mechanismus kann dabei mit der Leitfähigkeit des Materials verknüpft werden. Durch die erhöhte Leitfähigkeit nach der Zugabe von TiO₂ ist auch die Rate der Selbstentladung deutlich größer.

[1] N. F. Mott, R. W. Gurney: *Electronic Processes in Ionic Crystals* (1940)

Das Projekt wurde finanziell durch die enspring GmbH unterstützt.

Relevante Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

M. Falkenstein, T. Band, T. Mälzer, S. G. Ebbinghaus, H. S. Leipner, M. Diestelhorst, K. Dörr: *Verhandlungen der DPG 4/2019* (2019) 241.

Untersuchungen zu schädigenden Wirkungen von Licht an anorganischen Buntpigmenten in Bindemittelmatrizen

Charlotte Feneis¹, Sven Steinbach², Hartmut S. Leipner¹

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

²Hochschule-Anhalt, Fachbereich Architektur, Facility Management & Geoinformation, 06846 Dessau

Für die Untersuchungen zur schädigenden Wirkung von Licht an Pigmenten werden im Labor gefertigte Pigment (-Bindemittel) - Proben mit definierten Spektralbereichen unter Normklima (23°C, 55% rel. Luftfeuchte, Luftsauerstoffgehalt) kontinuierlich bestrahlt. Um den schädigenden Wellenlängenbereich für die jeweiligen Pigmente eingrenzen zu können, dienen verschiedene Beleuchtungsmittel: normierte D65 Leuchtstoff-Tageslichtlampen mit einem diskreten Wellenlängenbereich von 310-900 nm (UV-VIS-IR), kaltweiße LEDs im sichtbaren Bereich von 420-700 nm sowie blaue LEDs mit einer Peakwellenlänge von 460 nm.

Zur Beschreibung der makroskopisch sichtbaren Lichtschäden wird die farbliche Veränderung der Pigmente als Messgröße herangezogen. Diese phänomenologische Quantifizierung erfolgt durch Messung des sogenannten Remissionsspektrums. Im Gegensatz zum Reflektionsspektrum wird mit dem Remissionsspektrometer *Spectrodens* die komplette, von einem 7 mm² großen Messfleck zurückgestreute Strahlung einer D50 Lichtquelle detektiert. Aus der gemessenen spektralen Verteilung wird mittels der Software Spectro Connect 2.4 ein Farbpunkt in einem dreidimensionalen Raum berechnet [1]. Im direkten Vergleich der Farbpunkte kann ein sogenannter Farbabstand ΔE bestimmt werden, der mit zunehmender Energiedichte näherungsweise einer Exponentialfunktion folgt (Abb.1).

Zur Analyse der Lichtschädigung auf molekularer Ebene wird überwiegend mit der Ramanspektroskopie (RS) gearbeitet. Ziel ist es, zu einem eindeutigen Nachweis einer Lichtschädigung zu gelangen. Um darüber hinaus Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Pigmente feststellen zu können, wird u. a. auf die Röntgendiffraktometrie (XRD) zurückgegriffen. Die Probenherstellung beruhte bisher zum einen auf die Fixierung der reinen Pigmente auf einem Ac-

ryldispersionshaftgrund (ADH). Außerdem wurden die Pigmentteilchen durch eine einfache manuelle Herstellungsmethode in Bindemittelmatrizen eingebettet; wobei Glasobjektträger jeweils als Substrat dienen. Als Bindemittel wurden die in diesem Zusammenhang wenig erforschten Zellulosebindemittel gewählt. Dabei handelt es sich hauptsächlich um eine Hydroxypropylcellulose (HpC). Dieses moderne Bindemittel wird u.a. in der Wandrestaurierung eingesetzt, da es preiswert, ungiftig und einfach sowie schnell zu verarbeiten ist.

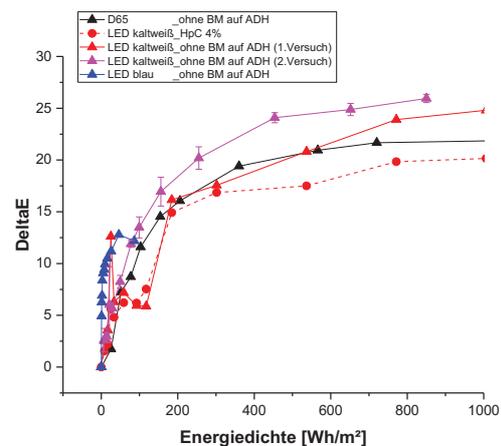


Abb. 1: Farbliche Veränderung nach [1] von Realgar in 4%-HpC und ohne Bindemittel auf Acryldispersionshaftgrund. Bestrahlt mit normierten D65 Tageslicht (schwarz), kaltweißen (1.Versuch: rot, 2.Versuch: pink) und blauen (blau) LEDs in Abhängigkeit von der Energiedichte für den laut [3] schädigenden Wellenlängenbereich von 500-670 nm.

Für die untersuchten Pigmente - eine breit gefächerte Auswahl an anorganischen Buntpigmenten - konnten die stärksten Farbveränderungen bei schwefelhaltige Halbleiterverbindungen gefunden werden. Remissionsmessungen des Pigments Realgar (As_4S_4) ergaben dabei mit Abstand den

höchsten maximalen Farbabstand $\Delta E_{\max} = 25$. Durch die Verwendung des Zellulosebindemittels HpC konnte bei Bestrahlung mit kaltweißen LEDs eine deutliche Reduktion der Strahlungsschädigung erreicht werden (Abb.1).

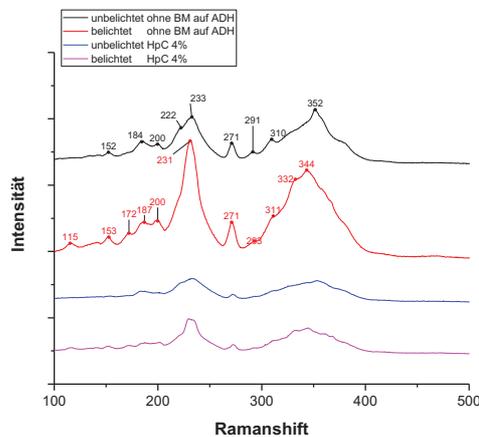


Abb. 2: Realgar ohne Bindemittel auf Acryldispersionshaftgrund (unbelichtet: schwarz, belichtet: rot) und in 4%-HpC (unbelichtet: blau, belichtet: pink) nach Bestrahlung mit kaltweißen LEDs bis zur max. Schädigung (136 Wh/m²).

Bei Ramanmessungen für das reine HpC-Bindemittel wurden keine signifikanten Peaks in dem für Realgar relevanten Spektralbereich von 100-500 cm⁻¹ gefunden werden (Abb.3), so dass anzunehmen ist, dass sich die Ramanpeaks der Pigment-Bindemittel-Gemische ausschließlich auf die Pigmentkristallite beziehen. Im Vergleich der Ramanspektren der Realgarpigmente ohne Bindemittel auf Acryldispersionshaftgrund zu denen in Verbindung mit HpC (Abb.2) ist jedoch über das ganze Spektrum hinweg eine Dämpfung der Peakintensitäten zu beobachten.

Bis auf einen signifikanten Peak bei 271 cm⁻¹ zeigt sich ein stark verändertes Bild der Biege- und Schwingungsmoden des Realgars durch Bestrahlung mit kaltweißen LEDs. Für Realgar in und ohne Bindemittel wurde gleichermaßen eine Verschiebung der Peaks 351 zu 343 cm⁻¹ und 309 zu 311 cm⁻¹ sowie die Entstehung neuer Peaks bei 332 cm⁻¹, 171 cm⁻¹ und 115 cm⁻¹ festgestellt. Der starke Dehnungsschwingungspeak bei 231/232 cm⁻¹ wird durch die Bestrahlung stark erhöht, mit der Folge, dass die Schulter bei 221 cm⁻¹ unterdrückt wird. Charakteristisch ist außerdem das Verhältnis der

Peaks 184/186 cm⁻¹ und 199 cm⁻¹, das durch den Lichteinfluss umgekehrt wird.

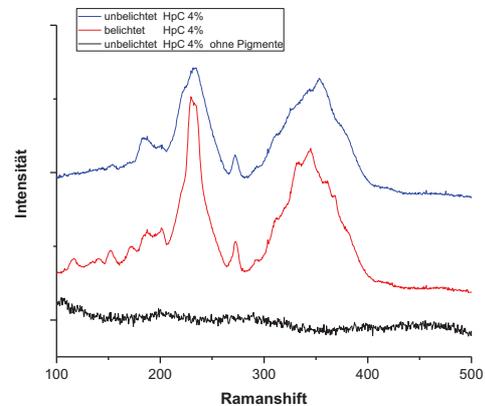


Abb. 3: Realgar in 4%-HpC unbestrahlt (blau), mit LED kaltweiß 136 Wh/m² bestrahlt (rot) und unbestrahlte, reine 4%-HpC (schwarz).

Aus den bisher erzielten Resultaten der Versuche mit Realgar sowie anderen relevanten anorganischen Pigmenten kann insgesamt ein klarer Einfluss des Bindemittels auf den Grad der Strahlungsschädigung gefolgert werden. Zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen phänomenologischen und molekularen Veränderungen auf Grund von optischen Strahlungseinflüssen werden weitere Untersuchungen durchgeführt.

[1] CIE 157:2004.

[2] A. Macchia et al.: *Procedia Chemistry* **8** (2013) 469-480.

[3] D. L. Douglass et al.: *American Mineralogist* **77** (1992) 1266-1274.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer interdisziplinären Promotion am IZM der MLU in Kooperation mit dem Fachgebiet der Bauklimatik der HS-Anhalt in Dessau durchgeführt.

Relevante Veröffentlichungen im Rahmen der Promotion:

C. Feneis, Tagungsband 16. NWK 2015.

C. Feneis & S. Steinbach, AV, 2016.

Entwicklung einer Untersuchungsmethodik zur Bewertung der schädigenden Wirkung von optischer Strahlung an mineralischen Pigmenten in Bindemittelmatrizen

Charlotte Feneis², Hartmut S. Leipner¹, Sven Steinbach²

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

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

Bestandteil der entwickelten Untersuchungsmethodik war das Finden einer geeigneten Probenherstellung sowie die Konzeptionierung und Erstellung eines Versuchsaufbaus zur Bestimmung der farblichen Veränderung in Abhängigkeit von der einwirkenden Spektralfunktion. Als Messgröße für die Farbveränderung wird der sogenannte Farbabstand ΔE verwendet. Diese Größe beschreibt die Farbveränderungen an einem definierten Zeitpunkt bezogen auf die Farbigkeit im Ursprungszustand. Die in der Untersuchungsmethodik berücksichtigten strahlungsphysikalischen Parameter sind Spektralbereich, Spektralverteilung sowie Intensität (bzw. Bestrahlungsstärke) und Bestrahlungsdauer. Aus den generierten Farbabstandskurven wurde außerdem ein Kategorisierungsschema erarbeiten, wodurch eine differenzierte Einstufung der optischen Strahlungsbeständigkeit ORS („optical radiation stability“) von mineralischen Pigment-(Bindemittel-)Systemen möglich ist (Tab. 1, Abb. 1). Die Kategorisierungsparameter sind hierbei der maximale Farbabstand ΔE_{max} , ab dem keine weitere Farbveränderung mehr auftritt und die signifikante Bestrahlungsdauer t_{th} . Letztere gibt die Zeitdauer an, die benötigt wird um den empirisch gefundenen Farbabstand-Schwellenwert $x_{th} = 4$ zu erreichen, ab welchen von einer signifikanten Schädigung der Pigment-(Bindemittel-)Systeme gesprochen werden kann.

ORS	Bezeichnung
I	extrem instabil
II	stark instabil
III	sehr instabil
IV	instabil
V	leicht instabil
VI	mäßig stabil
VII	stabil
VIII	sehr stabil

Tab. 1: Einteilung der optischen Strahlungsbeständigkeit (ORS) und die dazugehörigen Bezeichnungen.

Durch Anwendung des Kategorisierungsschemas kann beispielsweise das Schädigungspotential von heutzutage üblicherweise zu Beleuchtungszwecken eingesetzten LEDs aufgezeigt werden.

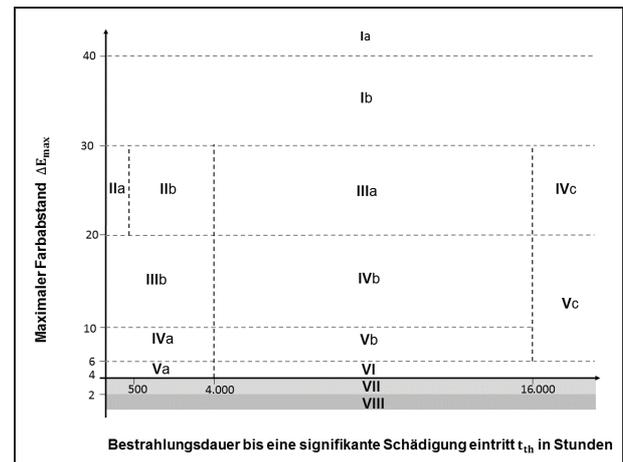


Abb. 1: Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit in Abhängigkeit vom maximalen Farbabstand ΔE_{max} und der signifikant schädigenden Bestrahlungsdauer t_{th} .

Parallel zur Beschreibung der Farbveränderung unter bestimmten Strahlungsbedingungen erfolgten Ramanuntersuchungen, um die möglicherweise zu Grunde liegenden molekularen Strukturveränderungen feststellen und diese mit den gemessenen Farbabstandskurven korrelieren zu können. Die Raman spektroskopie, welche sich bereits u. a. zur Analyse allgemeiner Verwitterungszustände von anorganischen Pigmenten etabliert hat, wird schon seit längerem standardmäßig zur Pigmentidentifikation in Kunstobjekten eingesetzt.

Durch eine umfassende Anwendung der entwickelten Untersuchungsmethodik am Beispiel von ausgewählten Pigment-(Bindemittel-)Systemen wurde

sie auf ihre Belastbarkeit und Aussagekraft überprüft.

Insgesamt ergab die Auswertung der Datenmatrix zwei wesentliche Erkenntnisse, die bisher angenommenen Zusammenhängen teilweise widersprechen. So kann das Reziprozitätsgesetz in seiner Allgemeingültigkeit für mineralische Pigmente bei Anwendung von niedrigintensiver optischer Strahlung nicht bestätigt werden [1]. Ebenso wenig konnte nachgewiesen werden, dass eine exponentielle Abnahme der Schädigungswirkung mit länger werdenden Wellenlängen, wie dies in der Berlin Funktion [2,3] formuliert ist, für die Gruppe der mineralischen Pigmente zu trifft. Es zeigte sich, dass die schädigende Wellenlängen(bereiche) $[\lambda_{dm}]$ abhängig vom Pigment-(Bindemittel-)System variabel im optischen Strahlungsspektrum liegen und, dass auch Licht oberhalb des blauen Spektralbereich (> 490 nm) ein signifikantes Schädigungspotential besitzt. Die Ergebnisse belegen damit eindeutig die Relevanz der Berücksichtigung einer durch Licht induzierten Strahlungsschädigung im kompletten sichtbaren Spektralbereich.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass schädigende Wellenlängen(bereiche) nicht isoliert hinsichtlich ihres Schädigungspotentials betrachtet werden können. Vielmehr kann die Überlagerung von schädigenden mit nichtschädigenden Spektralbereichen zu einer quasi destruktiven Interferenz führen, die eine Verringerung oder vollständige Aufhebung der Wirkung des schädigenden Spektralbereichs zur Folge hat. Es ist daher nicht sinnvoll nur einzelne schädigende Wellenlängenbereiche oder gar Grenzwellenlängen anzugeben.

Zusammenfassend folgt aus den erzielten Resultaten, dass Aussagen über optische Strahlungsbeständigkeiten immer pigment-(bindemittel-)spezifisch unter Angabe der Bestrahlungsquelle bzw. der einwirkenden Strahlungsfunktion erfolgen müssen. Allgemeine Formulierungen um das intensitäts- und wellenlängenabhängige Farbveränderungsverhalten von mineralischen Pigmenten zu beschreiben sind daher nicht möglich.

[1] ICOM Deutschland: *Präventive Konservierung – Ein Leitfaden*: Beiträge zur Meuseologie **5** (2014) 96.

[2] S. Aydinli et al.: *Über die Gefährdung von Ausstellungsgegenständen durch optische Strahlung*: Lichtforschung 1983.

[3] G. S. Hilbert: *Sammlungsgut in Sicherheit*. Berlin: Gebr. Mann Verlag 2002.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer interdisziplinären Promotion am IZM der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Halle) in Kooperation mit der Fachrichtung Gebäude- und Energietechnik der FH-Erfurt (Erfurt) durchgeführt.

Relevante Veröffentlichungen 2018 im Rahmen der Promotion:

C. Feneis & S. Steinbach: *Bauphysik*, **4**, 2018.

Joint development of efficient perovskite-CIGS tandem solar devices

Jie Ge¹, Thomas Schneider¹, Frank Syrowatka², Bodo Fuhrmann², Paul Pistor¹, Roland Scheer¹

¹ Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle 06120, Germany

² Interdisciplinary Center of Materials Science (IZM), Martin-Luther-University Halle-Wittenberg (MLU), Halle 06099, 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 candidates for use in the top-cells. The inorganic copper-indium-gallium-selenide (CIGS) alloy with a bandgap of 1.05~1.15 eV is an ideal bottom cell candidate. 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-CIGS 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 15-17 mA cm⁻².

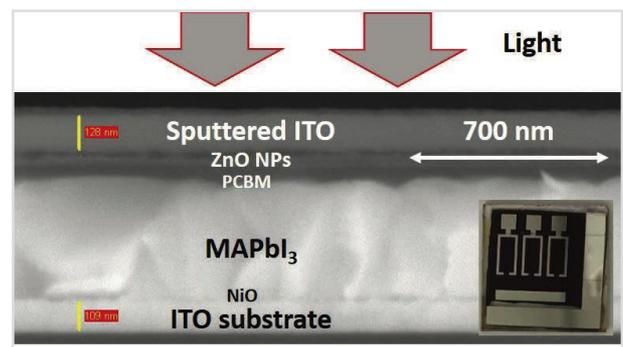


Fig. 1: Our semitransparent MAPbI₃ solar cell: a digital photo of a physical device and a SEM cross-sectional image.

Second, we made a monoclinic 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 illuminated current-voltage scan direction was switched. 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 $\sim 58.7\%$ fill factor, and a $\sim 16.2\%$ light-to-electricity power conversion efficiency. And the external quantum efficiency (EQE) responses of its subcells are provided in Fig. 2c.

The overall device performance of our tandem cells is limited by low fill factors varying between 48% and 58%. The best fill factor we have obtained for our tandem cells is $\sim 58\%$, which is much smaller than the normal value (70%-75%) for a decent solar cell. Suppose that the fill factor could be boosted to 70%-75% in the future; we therefore believe that $\sim 20\%$ light-to-electricity power conversion efficiency could be attainable for our tandem devices.

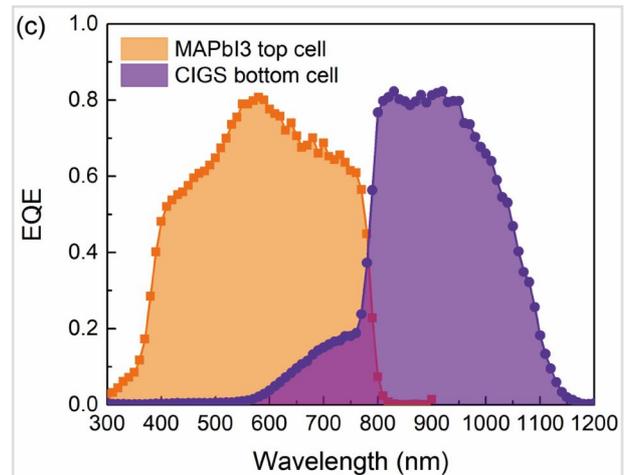
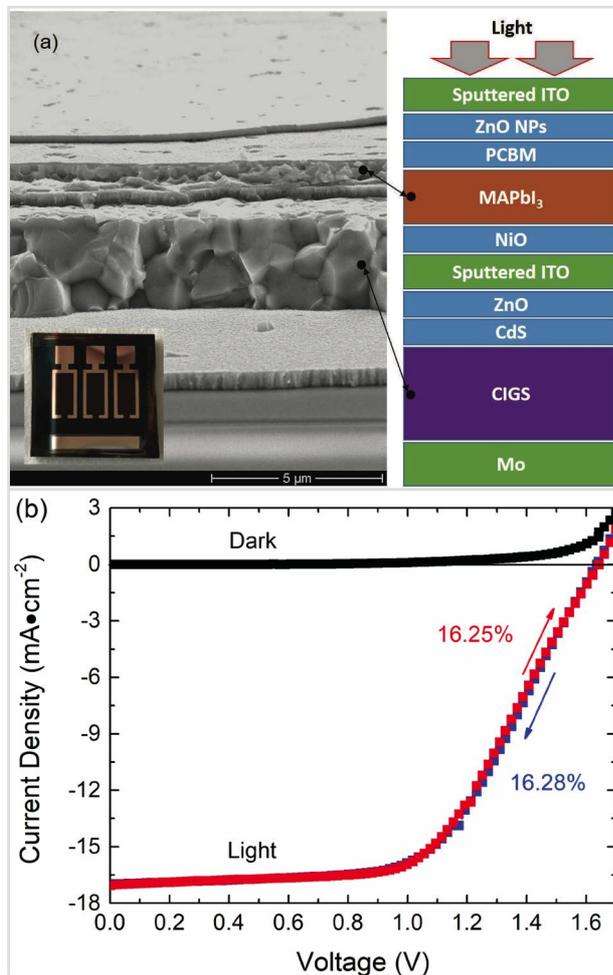


Fig. 2: Device structure and photovoltaic results of our MAPbI₃-CIGS tandem solar cell: (a) a digital photo of a physical device and a SEM cross-sectional image showing the device layer structure; (b) the current-voltage scans in dark and light; (c) the external quantum efficiency (EQE) responses of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

Acknowledgement

This work was partly funded by the German BMBF project Struktursolar (03EK3570B) and partly by the European Union (EFRE). Beispieltext, Beispielzitate [1,2]: Für Dünnschichtsolarzellen der nächsten Generation wird von der Überwindung des Schottky-Queisser-Limits für den Wirkungsgrad von Solarzellen ausgegangen.

Nano porous alumina structures (AAO) as anti-biofouling surfaces

Petra Göring¹, Monika Lelonek¹, Petra Fuchs¹,
Susan Mulansky², Elke Boschke²

¹ SmartMembranes GmbH, Heinrich-Damerow-Str. 4, 06120 Halle

² Technische Universität Dresden, Institute of Food Technology and Bioprocess Engineering, Bergstraße 120, 01069 Dresden

Biofouling layers cause serious problems in many kinds of technical equipment. Consequently, there is great interest in the development of surfaces with anti-adhesive and antimicrobial properties. A range of surfaces with such properties exist in nature. And artificial systems that mimic or which are inspired by these natural systems could potentially be valuable technical solutions for antifouling surfaces.

SmartMembranes GmbH has already demonstrated the use of porous anodized aluminum oxides (AAO) membranes as templates for the synthesis of different nano composites from various materials used in biomimetic applications (see Fig. 1). In a funded project (ZIM-KF, KF3076502AJ4) we investigated the anti-adhesive and therewith antimicrobial properties of AAO membranes with enhanced structure properties itself to assess their potential to prevent biofouling, using *E. coli* as a model microbe. Those investigations have been performed in the lab of our project partner at the TU Dresden.

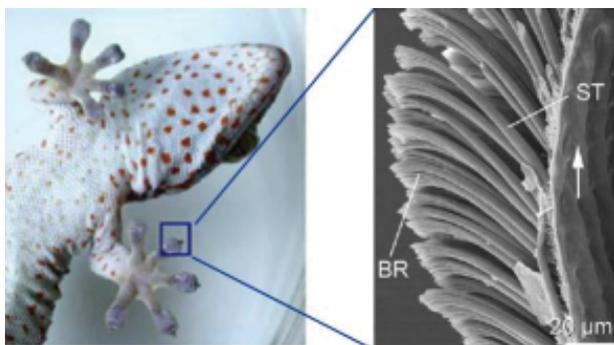


Fig. 1: AAO membranes used as templates for polymer rods used as biomimetic structures for adhesion improvement

Ordered macro and nano porous alumina surfaces have highly ordered hexagonal honeycomb or cubic

structures with little variation in their pore diameters and interpore distances. Porous AAO membranes formed under self-ordering conditions exhibit a poly-domain structure in which each domain contains hexagonally ordered nanopores that have identical orientations and are separated by well-defined boundaries. Recently developed anodization techniques (e.g. mild, hard, pulse, cyclic, and guided anodization) have made it possible to strictly control the diameter, density, and aspect ratio of surface pores and even the internal pore structure of AAO membranes by selecting appropriate anodization conditions. These capabilities offer considerable scope for the templated syntheses of low-dimensional functional nanostructures, and also in the development of advanced AAO-based devices, enabling simple and cost-effective non-lithographic fabrication of extended arrays of identical structurally well-defined nanostructures (Zhang, et al., 1998). We therefore investigate the potential of these nanostructured surfaces as anti-adhesive coatings and the relationship between their surface properties and anti-adhesive behavior.

The FlexiPor AAO membranes used in our experiments were prepared by a two-step anodization process as described previously. Briefly, high purity aluminum sheets (99.999 %) were first electro polished in a mixture of HClO_4 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:4 v/v) for 5-10min. The polished Al sheets were then anodized in 1wt% H_3PO_4 at 145V (FlexiPor) or 195V, or in 0.3M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ at 50V (SmartPor) at 3°C. The first anodizations were usually performed over 20h, but those conducted at 145V lasted for only 4 hours. The anodized Al sheets were then immersed in an acid mixture (6wt% H_3PO_4 and 1.8wt% CrO_3) to completely remove the porous layer before being subjected to a second anodization that lasted for 30-50h in the case of sheets initially anodized at 145V,

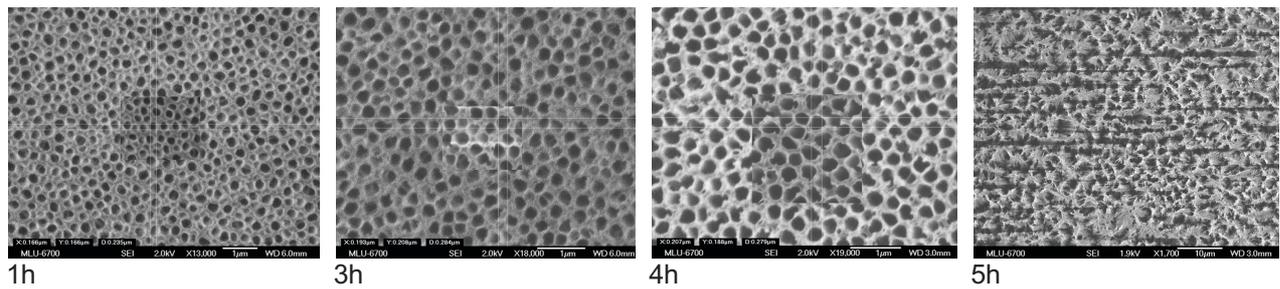


Fig. 2: Different stages of the pore widening process. SEM images show a FlexiPor AAO membrane for different duration of immersion in 5wt% H₃PO₄ at room temperature.

or for 16h under the conditions used during the first anodizations in the case of sheets initially anodized at 195V or 50V.

Free-standing alumina membranes were obtained by etching away the underlying aluminum substrates with a mixture of CuCl₂ and HCl. The barrier layers were then removed by treatment with 5wt% H₃PO₄ at 30°C for 220min for 195V anodized AAO, or with 5wt% H₃PO₄ at 30°C for 47min for H₂C₂O₄-anodized AAO. For alumina membranes etched at 145V, the underlying aluminum layer was separated using a special thinning process involving stepwise voltage reduction rather than by chemical treatment.

An effective porous alumina etching process was established, making it possible to create alumina membranes with a range of defined surface topographies including “over etched” surfaces with needle-like protrusions. A controlled wet chemical widening process based on treatment with 5wt% H₃PO₄ at room temperature was used to increase the pore size of the alumina membranes (and thus the porosity of the resulting structure). The degree of widening was tuned by varying the treatment time between 1 and 5 hours; treatments longer than 5 hours caused complete dissolution of the pore walls and structural collapse (Fig. 2).

A three-hour etching period produced a structure with pores having a mean diameter of 230nm; increasing the etching period to 4h increased the mean pore diameter to 300nm, gaining not only in pore size but also needles have been observed on the AAO surface due to dissolution of the pore walls. (Fig. 3).

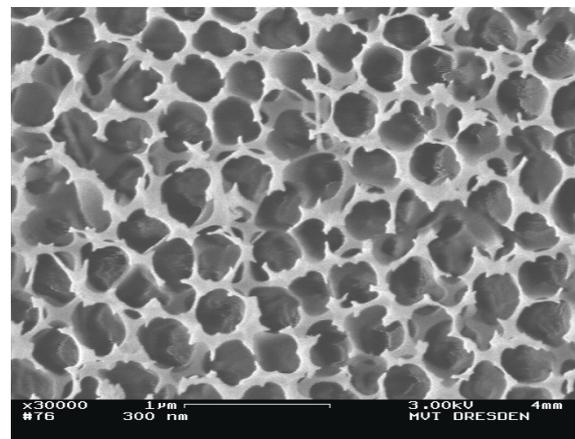


Fig. 3: Nano needles on structured FlexiPor AAO (mean pore size 300 nm).

These different structures have been then tested in a microfluidic cell with *E. coli* bacteria and compared to the result obtained for stainless steel. These results show that the anti-adhesive properties of the FlexiPor AAO structures were superior to those of electro polished 1-4301 stainless steel (Fig. 4).

The preliminary findings suggest that surfaces that do not provide adjacent favorable positions for cells to settle deter the adhesion of *E. coli*.

Given the available data, it is difficult to draw robust conclusions about the roles played by the needles that are observed on the surfaces of FlexiPor AAO structures having a mean pore diameter of 300 nm. In our experiments these nano needles clearly hindered the attachment of bacteria but did not kill them as was previously reported by Ivanova et al. (2012), who studied the anti-biofouling properties of cicada wings with nano-pillar structures separated by

around 200 nm and found that these pillars penetrated and killed the bacterial cells.

scanning microscope imaging of the nano porous alumina structures.

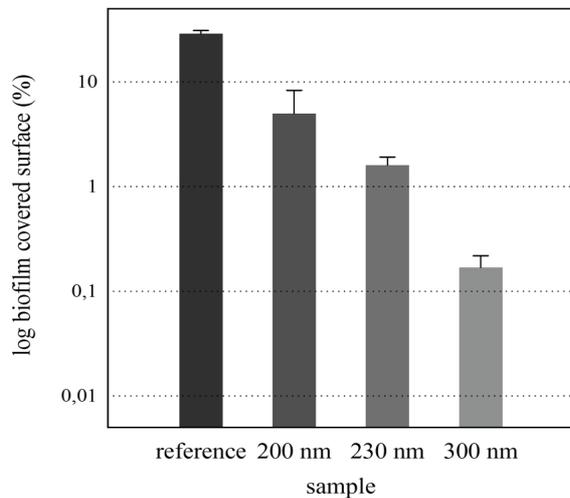


Fig. 4: Log plot of the biofilm-covered surface area (%) after 16.5h of dynamic *E. coli* cultivation on nanostructured FlexiPor AAOs as a function of pore size (nm). Electro polished 1.4301 stainless steel was chosen as a reference material because it is widely used in the construction of technical devices.

Anti-adhesive and therewith antimicrobial surfaces could potentially be very useful in preventing the bio-fouling of technical systems. We are interested in the initial stages of biofilm development, which create a foundation for the subsequent attachment of other substances and (micro)-organisms, leading to diverse problems in pieces of equipment such as heat exchangers.

Our findings provide further support for the hypothesis that nanostructures from nature can be used to guide and inspire the design of microstructures on technical surfaces that can prevent bacterial adhesion and thus the first stage of biofilm development. However, further studies will be required to fully understand the complex mechanisms that allow natural systems to prevent both macro- and micro-fouling, and to develop biomimetic or bioinspired strategies for recreating these properties on a technical scale.

Acknowledgments:

Thanks to the Interdisciplinary Center of Material Science and the University of Halle for support in

Untersuchungen zur Glimmentladungsspektroskopie – Relative 'Verstärkung' des CCD Signals bei Anregung mit einer gepulsten Hochfrequenzplasmaquelle

Frank Heyroth, Jeen Jamil, Hartmut S. Leipner

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

Die Glimmentladungsspektroskopie (engl.: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy; GDOES) ist ein spektroskopisches Verfahren zur quantitativen und qualitativen Analyse der Zusammensetzung von Proben, die mittels eines Plasmas schichtweise abgetragen werden. Das abgetragene Material wird im Plasma zur Lichtemission angeregt. Durch die spektrale Analyse dieses Lichts lässt sich die elementare Zusammensetzung als auch der Schichtaufbau von Proben im Bereich von einigen 10 nm bis hin zu 100 μm bestimmen. Seit Anfang 2016 steht hierfür im Nanotechnikum ein Glimmentladungsspektrometer GDA 750 HR der Firma SPECTRUMA Analytik GmbH zur Verfügung. Das Gerät ist mit einem DC- sowie einem gepulsten HF-Plasmagenerator ausgestattet. Das für die Elementanalyse erforderliche Spektrometer verfügt neben schnellen Photomultiplier-Kanälen für einige wenige Elementlinien über einen CCD-Detektor für Spektrallinien im Bereich von 200 – 800 nm.

Mit der klassischen Glimmentladungsspektroskopie mit DC-Plasmaanregung ist es nur möglich elektrisch leitfähige Proben zu analysieren. Durch Verwendung eines HF-Plasmas können auch isolierende Proben untersucht werden. Die quantitative Charakterisierung der Elementzusammensetzung von Proben erfordert eine exakte Kalibrierung des GDOES-Systems. Diese Kalibrierung ist jedoch u.a. auch von den Plasmabedingungen abhängig. Um das Verständnis dieser Abhängigkeiten zu erweitern wurde dazu im Folgenden die Änderung des Messsignals bei Variation der Pulse der HF-Plasmaquelle und ansonsten unveränderten Messbedingungen am Beispiel einer Messingprobe untersucht. Das Pulsen des Plasmas wurde eingeführt um die thermische Belastung der Probe bei der Untersuchung zu reduzieren. Zum anderen kann

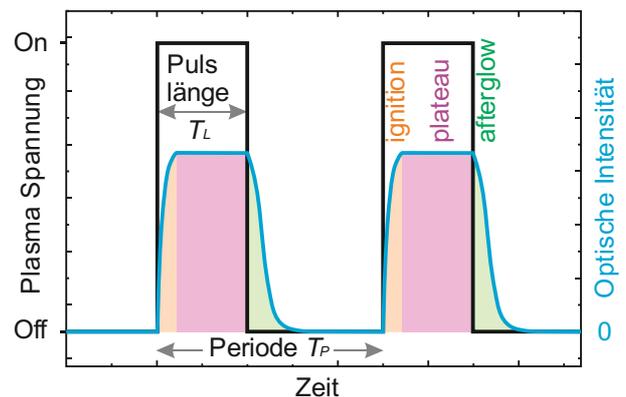


Abb. 1: Vereinfachte schematische Darstellung einer gepulsten Plasmaanregung und des erzeugten optischen Signals nach [1]. Der Bereich des 'afterglow' beschreibt das Nachleuchten des Plasmas.

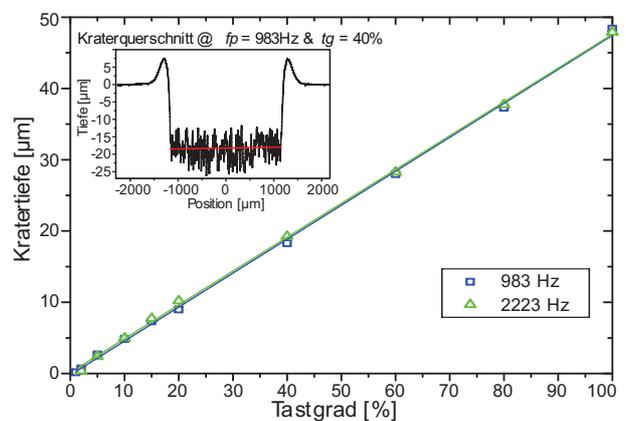


Abb. 2: Graphische Darstellung der Kratertiefe in Abhängigkeit vom Tastgrad für zwei verschiedene Pulsfrequenzen. Vermessen wurde eine Messingprobe bei Einwirkung eines HF-Plasmas mit einer Anodenspannung von 800 V und einer Argonatmosphäre von 3 hPa über 160s. Zusätzlich ist der lineare Fit eingezeichnet.

damit für langsame Detektoren wie der CCD die Geschwindigkeit des Probenabtrags reduziert und damit die Tiefenauflösung erhöht werden. Abb. 1 zeigt schematisch die für das Pulsen wichtigen Parameter. Die Messdaten für die Kratertiefe in Abhängigkeit vom Tastgrad $t_g = T_L / T_P$ in Abb. 2 zei-

gen einen linearen Zusammenhang der Menge des abgetragenen Materials von Tastgrad unabhängig von der Pulsfrequenz $f_P = 1/T_P$. In Abb. 3 sind dazu die entsprechenden Signalintensitäten vom CCD Detektor des Spektrometers für verschiedene Spektrallinien von in der Messingprobe enthaltenen Elementen aufgetragen. Man erkennt deutlich eine Signalverstärkung gegenüber dem linearen Verlauf entsprechend der Menge des abgetragenen Materials (gestrichelte Linie). Die Signalverstärkung vergrößert sich mit zunehmender Pulsfrequenz. Um die Signalverstärkung direkt zu erfassen wurde in Abb. 4 die relative Signalintensität nach Division durch den Tastgrad gegen die Pulslänge T_L aufgetragen. Das Diagramm enthält die Messdaten aus mehreren Messungen mit verschiedenen Pulsfrequenzen. Für ein idealisiertes Signal das direkt der angelegten Plasmaspannung folgt, ist dieser Wert unabhängig von der Pulslänge immer 1; ansonsten beschreibt er die Signalverstärkung.

Die Ursache für die Signalverstärkung liegt im Nachleuchten des Plasmas (afterglow) nach Anschalten der Plasmaspannung beim Pulsen (vgl. Abb. 1). Für schwache Signale und langsame Detektoren (wie z.B. die CCD) lässt sich durch das Pulsen die Tiefenauflösung und das Signal zu Rausch Verhältnis verbessern. Da das Nachleuchten von der jeweiligen Spektrallinie abhängt, bedeutet dies aber auch, dass nach jeder Änderung von Pulsfrequenz oder Tastgrad das GDOES-System recalibriert werden muss.

[1] Ph. Belenguer, M. Ganciu et al.: Spectrochimica Acta Part B 64 (2009) pp 623–641.

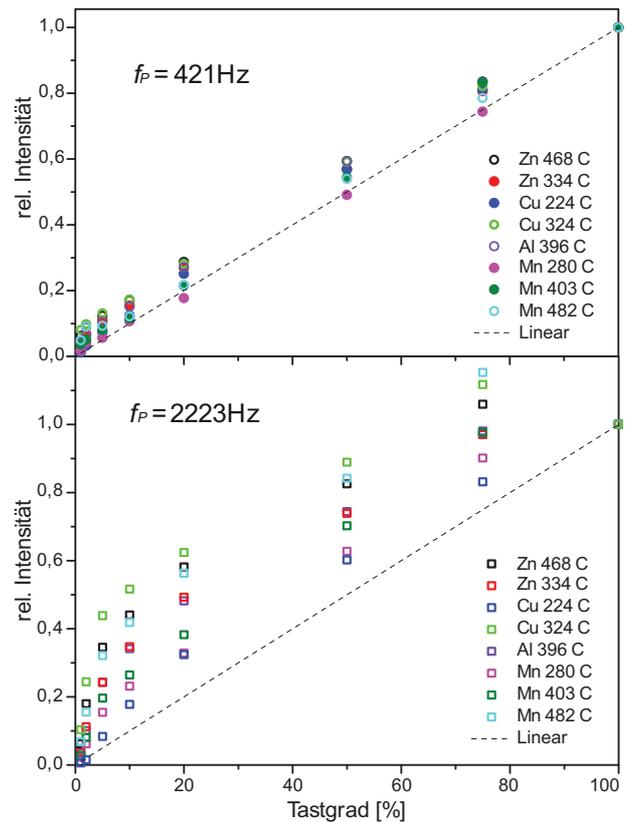


Abb. 3: Diagramm der untergrundkorrigierten relativen Signalintensität bezogen auf die Intensität des un gepulsten Signals für verschiedene Spektrallinien in Abhängigkeit vom Tastgrad gemessen bei zwei verschiedenen Pulsfrequenzen. Eingetragen ist zusätzlich als gestrichelte Linie ein linearer Verlauf entsprechend der Menge des abgetragenen Materials (vgl. Abb. 2).

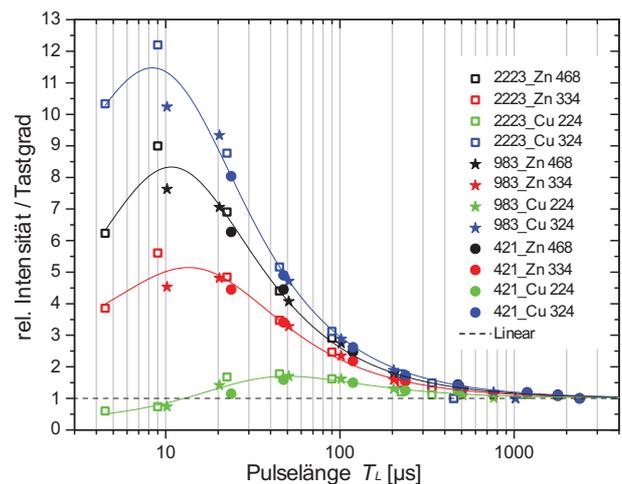


Abb. 4: Diagramm der relativen Intensität / Tastgrad in Abhängigkeit von der Pulslänge.

Prozessentwicklung und Charakterisierung der PECVD abgeschiedenen SiN-Passivierungsschicht für PV-Anwendungen

Sahar Jafari¹

¹Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, Otto-Eißfeldt-Straße 12, 06120 Halle

Mittels PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) abgeschiedenes amorphes Siliziumnitrid (a-SiN_x:H) entwickelt sich derzeit zum Industriestandard für die Oberflächenpassivierung von c-Si-Zellen. Um die Oberflächenpassivierungsqualität von a-SiN_x:H zu optimieren, wurde der Einfluss von Abscheidungsparametern auf die optischen und elektrischen Eigenschaften von a-SiN_x:H unter Verwendung des statistischen vollfaktoriellen Designs (DoE) untersucht. Die Prozessvariablen waren Plasmaleistung, Gasdruck, Substrattemperatur, Gesamtgasstrom und das mit N₂ verdünnte Gasströmungsgemisch aus [NH₃]/[NH₃+SiH₄]. 250 µm dicke p-Typ <100> orientierte planare FZ c-Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 1,7-2 Ωcm wurden als Referenzproben mit geringer Verunreinigung verwendet. Um die thermische Stabilität und den Einfluss des Co-Firing-Prozesses auf die Passivierungsqualität von a-SiN_x:H zu bestimmen, wurden die Proben für ca. 10 s bei 800 °C in Luft gefeuert. Die Feuerung wurde im industriellen RTP-Bandofen durchgeführt. Tabelle 1 listet die typischen Prozessparameter und Variablen für die Abscheidung von PECVD a-SiN_x:H auf.

Die statistische Analyse zeigt, dass die Depositionstemperatur und das Gasflussverhältnis von [NH₃]/[NH₃+SiH₄] die wichtigsten Parameter sind. Abbildung 1 zeigt den Einfluss der einzelnen Faktoren und ihrer Wechselwirkungen auf die effektive Lebensdauer und die Si-H-Bindungskonzentration, die proportional zum H-Wert in a-SiN_x:H ist.

Charakterisierung der SiN-Passivierungsschicht

Die effektive Ladungsträger-Lebensdauer (Tau) von FZ c-Si-Wafern, auf die a-SiN_x:H abgeschieden wurde, wurde mittels QSSPC jeweils nach der Deposition und nach der Feuerung gemessen. Die

wichtigen Bindungen in SiN-Schichten wie N-H, Si-H und Si-N wurden mittels FTIR-Spektroskopie gemessen. Abbildung 2a zeigt die Korrelation zwischen den signifikanten Depositionsparametern und der effektiven Lebensdauer, während in Abbildung 2b die gemessene [Si-N]-Bindungsdichte aus FTIR-Spektren in einem Konturdiagramm dargestellt wird.

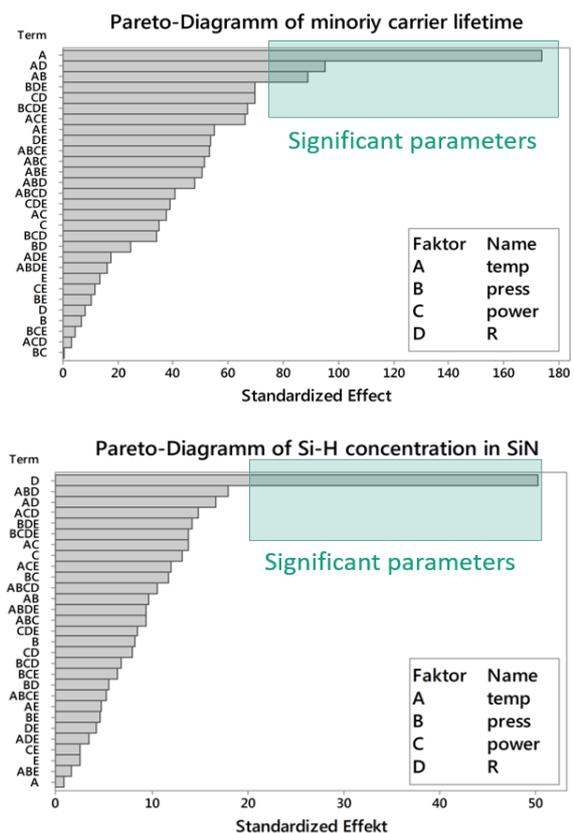


Abb. 1: (a) Der Einfluss von Abscheidungsparametern und deren Wechselwirkungen auf die effektive Lebensdauer (b) und die integrierte Fläche der Si-H-Bindung in a-SiN:H.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kombination aus einem niedrigeren Ammoniak-Gasfluss mit einer

hohen Abscheidungstemperatur die effektive Lebensdauer in Proben erhöht, in denen die relative Dichte von Si-N abnimmt. Mit den Parametern der mittleren Abscheidung (Center point recipe) wurde die höchste Filmdichte erreicht.

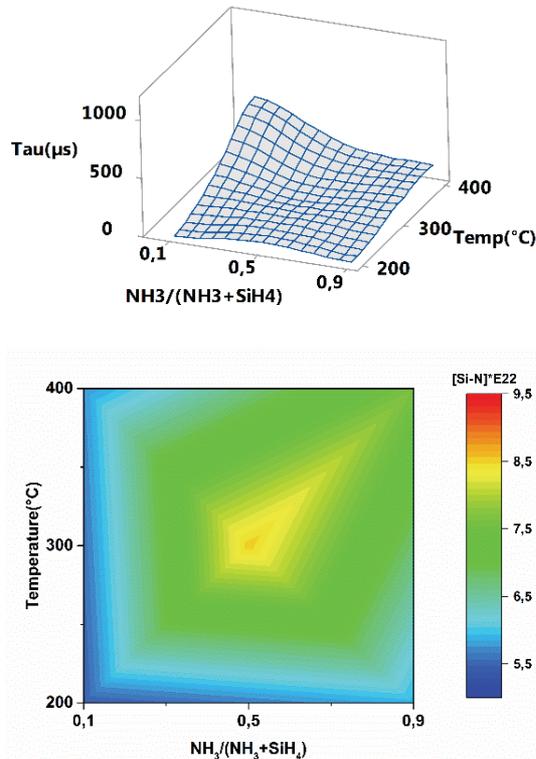


Abb. 2: Effektive Ladungsträgerlebensdauer in FZ c-Si-Wafern mit a-SiNx:H-Schicht (a), und Bindungskonzentration von Si-N (links) mit unterschiedlichen R-Verhältnissen und Substrattemperaturen nach der Deposition.

Abbildung 3 zeigt die ähnlichen Diagramme wie Abbildung 2 nach dem Feuern. Die Ergebnisse zeigen eine Erhöhung der Lebensdauer für mittlere Depositionsparameter, bei denen die Si-N-Bindungskonzentration während des Feuerungsprozesses anstieg. Es kann festgestellt werden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Filmdichte und der Verbesserung der Passivierungsqualität bei hohen Temperaturen gibt.

Die Filmstöchiometrie von a-SiN:H ($[N]/[Si]$ Verhältnis) kann aus den Brechungsindizes berechnet werden. Es wurde beobachtet, dass durch die Reduzierung des R-Verhältnisses der abgeschiedene Film siliziumreich wird, mit geringerer $[Si-N]$ -Bindungsdichte und höherem Brechungsindex bis zu 3,4 (Abbildung 4).

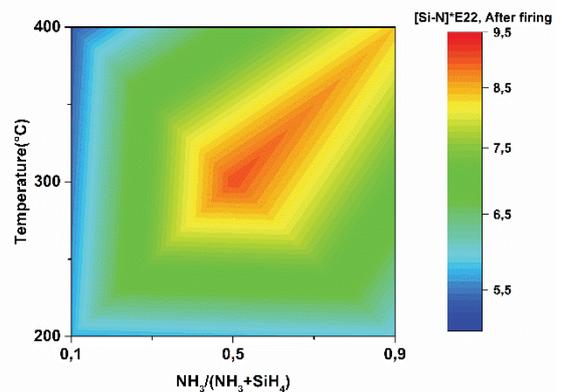
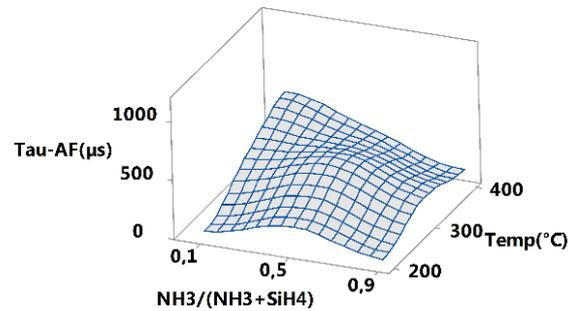


Abb. 3: Effektlebensdauer des mit a-SiNx:H (rechts) abgeschiedenen FZ c-Si-Wafern und Bindungskonzentration von Si-N (links) mit unterschiedlichen R-Verhältnissen und Substrattemperaturen nach dem Feuern.

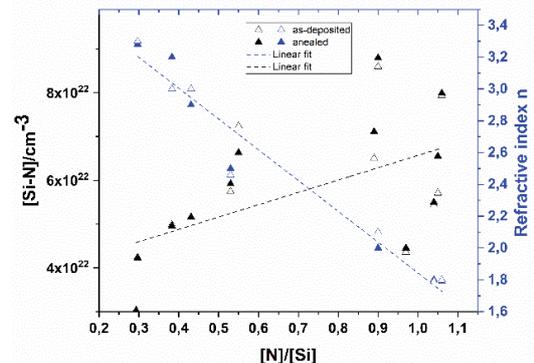


Abb. 4: Verringerung des Brechungsindex durch Erhöhung der $[N]/[Si]$ Werte, wenn die Si-N-Bindungsdichte zunimmt.

Klassifizierung der Zusammensetzung von mittels PECVD abgeschiedenem SiN

Im Hinblick auf die Ergebnisse der statistischen Analyse für PECVD-Abscheidungsparameter wurden die a-SiN:H-Schichten nach Schichtzusammensetzung und Bindungsstrukturen in drei Gruppen eingeteilt, (i) Si-reich, (ii) N-reich und (iii) Zwi-

schenschichten mit Si~N. Abbildung 5 zeigt die Variation der Bindungsdichten nach der Abscheidung und nach dem Feuern in drei SiNx-Arten. Die maximale Wasserstoffkonzentration, die in SiNx gemessen wurde, betrug etwa $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (Abbildung 5a). Die Verringerung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit kann durch den Anstieg der Si-H-Bindung erklärt werden.

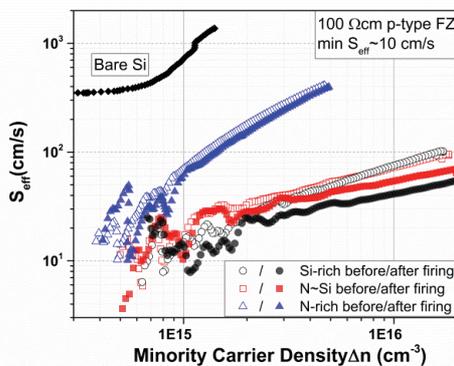
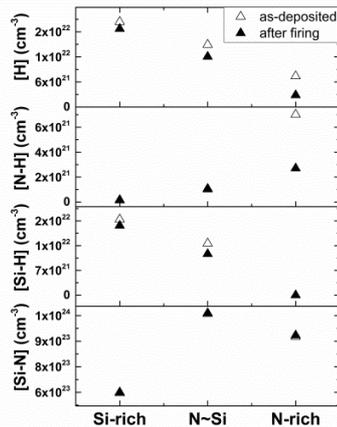


Abb. 5: (a) Die Bindungsdichte und H-Konzentration in drei verschiedenen SiNx-Gruppen (b) Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nach der Abscheidung von SiNx und nach dem Feuern.

Effusionsmessungen und Wasserstoffpassivierung

Es ist schon bekannt, dass Wasserstoff eine Schlüsselrolle bei der Passivierung der rekombinationsaktiven Defektzustände in Silizium spielt. So wurde beispielsweise berichtet, dass Wasserstoff in der Passivierschicht den Regenerationsprozess der Ladungsträgerlebensdauer unter Beleuchtung und erhöhter Temperatur (LeTID) beschleunigt, welcher derzeit intensiv untersucht wird. Deshalb

ist die Untersuchung des Wasserstoffpassivierungsmechanismus bei hohen Temperaturen wichtig.

Gaseffusionsmessungen liefern eine strukturelle Charakterisierung des wasserstoffhaltigen Films sowie einen Überblick über die absolute Wasserstoffkonzentration. Die Wasserstoffeffusionsmessung erfolgt in einem Quarzrohr bei Hochvakuum 10^{-9} mbar bei konstanter Heizrate bis zu einer Temperatur von 1200 °C. Die Freisetzung von Molekülen und Atomen aus dem Film kann mittels Quadrupol-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Der Diffusionsprozess in Si wird durch das Ficksche Gesetz in einer Arrhenius-Gleichungsform beschrieben,

$$\overline{D} = D_0 \exp(-E_D/kT)$$

Die Effusionsmessungen spiegeln die Stabilität von Wasserstoff und seine Verteilung in verschiedenen Bindungszuständen (molekularer oder Atomar Zustand) wider. Abbildung 6 stellt die Wasserstoffeffusionskurven als Funktion der Annealingtemperatur für drei verschiedene SiNx dar.

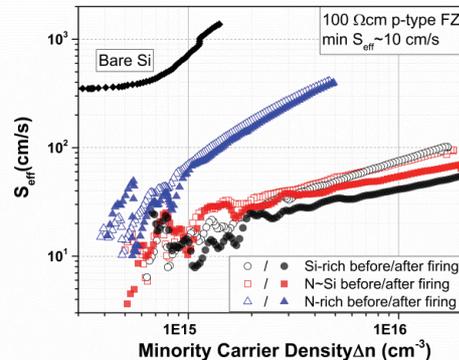


Abb. 6: Wasserstoffeffusionspektren als Funktion der Annealingtemperatur für drei SiNx-Gruppen.

Die beiden Effusionspeaks bei jeweils einer niedrigen und einer hohen Temperatur werden der H-Oberflächendesorption bzw. der H-Diffusion durch den SiNx-Film aus dem Bruch von Si-H- bzw. N-H-Bindungen zugeordnet. Es wurde beobachtet, dass die Erhöhung des N-Gehalts in den SiNx-Schichten die Haupttemperatur der Wasserstoffeffusion auf höhere Temperaturen verschiebt. Daher weist das N-reiche SiNx eine höhere thermische Stabilität auf als das Si-reiche SiNx und kann als Barrierschicht für die H-Effusion an die Umgebung verwendet werden [1,2].

[1] S. Jafari, C. Chaitanya, J. Hirsch, Composition-Dependent Hydrogen Effusion and Diffusion Mechanism within a-SiNx:H, 686 – 689, *Proc. 34th EUPVSEC* (2018).

[2] Jafari, Sahar, Jens Hirsch, Dominik Lausch, Marco John, Norbert Bernhard, and Sylke Meyer. "Composition limited hydrogen effusion rate of a-SiNx: H passivation stack." In *AIP Conference Proceedings*, vol. 2147, no. 1, (2019): p. 050004.

Tabelle 1: Die Depositionsparameter und die Variablen für die Abscheidung von a-SiNx:H durch PECVD

Deposition parameters	A: Temperature (°C)	B: Pressure (mTorr)	C: RF power (W)	D: R = [NH3]/[NH3+SiH4]	E: Total gas flow (sccm)
Low values	200	500	50	0.1	500
Center values	300	750	100	0.5	1000
High values	400	1000	150	0.9	1500

Untersuchungen von Kompositschichten für Li-Ionen Batterien

Lena Kuske¹, Robert Schlegel², Hartmut S. Leipner¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle

²enspring GmbH, Weinbergweg 23, 06120 Halle

Im Zuge der Energiewende spielt die möglichst sichere und verlustfreie Energiespeicherung eine zunehmende Rolle. Das INZELL-Projekt legt einen Fokus auf die Entwicklung von neuen, sicheren und effizienten Materialien für langlebige Akkumulatoren, um entsprechende Speichermöglichkeiten mit den geforderten Eigenschaften zu realisieren.

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 Batterie erreichbar.

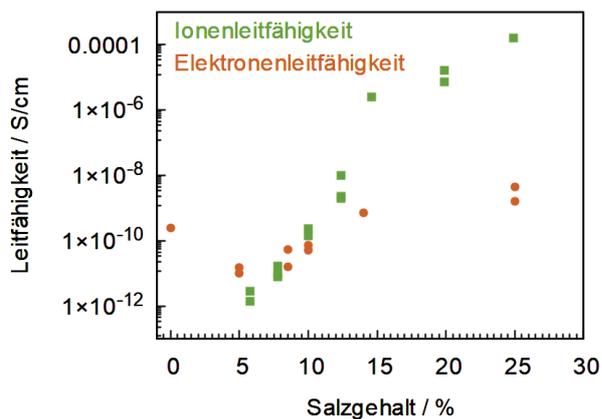


Abb. 1: Leitfähigkeit der funktionalisierten Polymerschichten in Abhängigkeit des Salzgehaltes.

Die untersuchten Schichten wurden in der Linearbeschichtungsanlage mittels Rakelverfahren aus Acetonsuspensionen hergestellt und in Bezug auf ihre strukturellen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Kompositschichten bestehen aus einer P(VdF-HFP)-Matrix, einem temperaturstabilen und

leicht zu verarbeitenden Polymer. Durch die Zugabe von Li-haltigen Salzen wird eine Lithiumionenleitfähigkeit der modifizierten Polymermatrix von bis zu 0,1mS/cm erzielt (siehe Abb. 1).

Die zusätzliche Zugabe von lithiumleitenden Keramiken erzeugt zusätzliche Lithiumionenleitpfade entlang perkolierender Partikel, deren Oberfläche, bzw. der Grenzschicht zwischen den Keramikpartikeln und der Polymermatrix, während die Elektronenleitfähigkeit vergleichbar niedrig bleibt. Mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen konnte eine homogene Verteilung der Partikel in der Polymermatrix nachgewiesen werden (siehe Abb. 2).

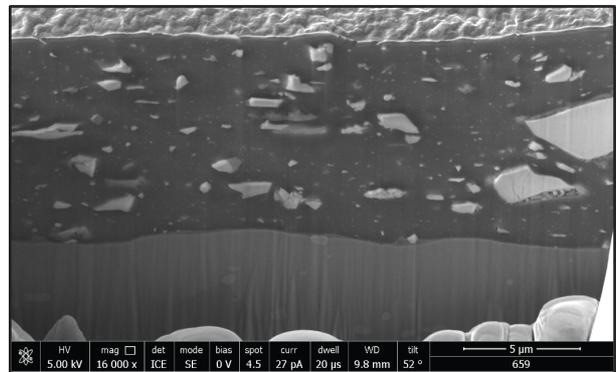


Abb. 2: REM Aufnahme eines Querschnittes einer Elektrolytschicht aus Polymer mit ca. 13 Vol.-% Keramik und 5 Gew.-% Salz.

Für die Kathode der Batterie wird das Polymer mit reaktiven LiFePO₄ - Partikeln funktionalisiert. Zusätzlich sorgen Li-Salz und Kohlenstoffzugabe für eine ausreichend hohe Lithiumionen- und Elektronenleitfähigkeit in der Elektroden-schicht.

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.

Herstellung von Kompositschichten für Energiespeicher aus Acetonlösungen

Lena Kuske¹, Till Mälzer^{1,2}, Frank Apse², Robert Schlegel², Hartmut S. Leipner¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle

²enspring GmbH, Weinbergweg 23, 06120 Halle

Um effiziente Energiespeicher zu etablieren, ist neben der Erforschung neuer Materialien, Materialsystemen und deren Eigenschaften auch die Entwicklung von industriell umsetzbaren und sicheren Herstellungsmethoden wichtig.

Für die Herstellung von Kompositschichten auf Basis des Copolymers P(VdF-HFP) für Energiespeicher wie Kondensatoren oder Li-Ionen Akkumulatoren wurden Suspensionen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Zusatzstoffen in verschiedenen Lösemitteln untersucht.

Aus den Suspensionen wurden an der Linearbeschichtungsanlage mittels Rakelverfahren Schichten definierter Dicke hergestellt und anschließend ihre morphologischen und elektrischen Eigenschaften analysiert. Ziel war die Herstellung von qualitativ hochwertigen Schichten mit den gewünschten elektrischen Eigenschaften in einem möglichst einfachen und sicheren Prozess.

In Anlehnung an die Fachliteratur wurde bisher vor allem Dimethylformamid (DMF), ein stark polares, relativ hochsiedendes und schwerflüchtiges Lösemittel, für die Herstellung der polymerbasierten Kompositschichten genutzt. DMF hat eine Siedetemperatur von 153°C, einen Dampfdruck von 3,77hPa (bei 20°C) und ist sehr wasserliebend. Für die Trocknung der aus DMF hergestellten Schichten ist eine Kombination aus drei Trocknungen nötig, um das Einlagern von Wasser aus der Luft zu verhindern und homogene Schichten herzustellen. Zusätzlich zum 60°C geheizten Präparationstisch, wird die gerakelte Schicht mit einer IR-Lampe bestrahlt und ausdampfendes Lösemittel mit einem Konvektionslüfter von der Probe geblasen. Für das Hochskalieren des Herstellungsprozesses um eine industrielle Fertigung von Kompositschichten zu rea-

lisieren, ist DMF auf Grund der hohen Arbeitsschutzmaßnahmen nicht gut geeignet. Aceton zeigt ähnliche Löseverhalten gegenüber des genutzten Polymers, sowie der Zusatzstoffe und ist deutlich unbedenklicher. Die deutlich geringere Temperatur, bei der Aceton verdampft, hat den Vorteil, dass die Trocknung der hergestellten Schichten weniger aufwendig und deutlich schneller ist.

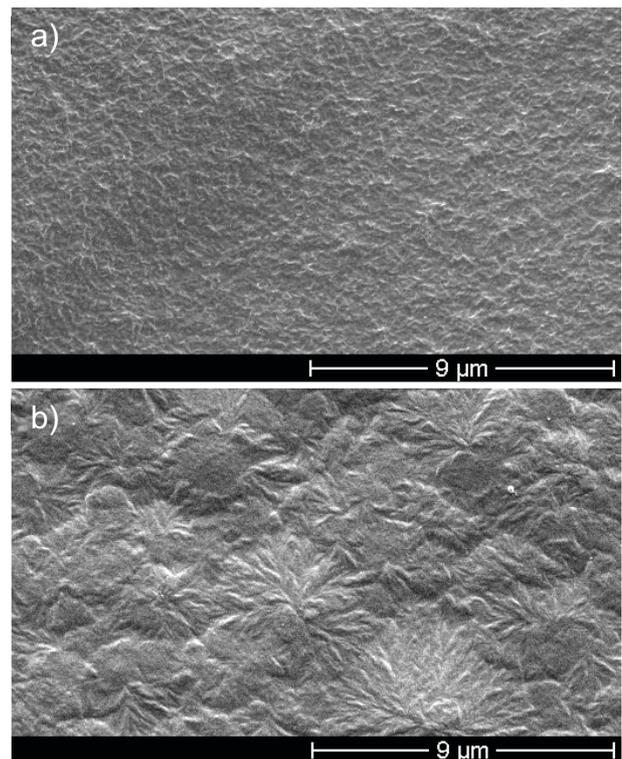


Abb. 1: REM Aufnahmen von reinen Polymerschichten hergestellt aus Aceton (a) und DMF (b).

In mehreren Versuchen wurden reine Polymerschichten aus Acetonlösungen hergestellt und die Prozessparameter der Linearbeschichtungsanlage optimiert. Die Beschaffenheit der Oberflächen der synthetisierten Schichten wurde im Elektronenmikroskop untersucht (siehe Abb.1). Die Oberfläche der

aus DMF hergestellten Schicht zeigt eine deutliche Makrostrukturierung aus sternförmigen Dendriden. Die aus Acetonlösung hergestellte Schicht zeigt eine deutlich feinere Struktur der Oberfläche und Röntgendiffraktogramme zeigen weniger intensive Reflexe der Kristallinen Polymerphase. Das Ausdampfen des Lösemittels bei geringeren Temperaturen und das deutlich schnellere Trocknen der Schichten scheint die Kristallisation des Polymers zu hemmen.

Aufgenommene Ramanspektren der beiden Vergleichsschichten (siehe Abb. 2) zeigen dieselben Banden, die der kristallinen α -Phase von PVdF zugeordnet werden können [1].

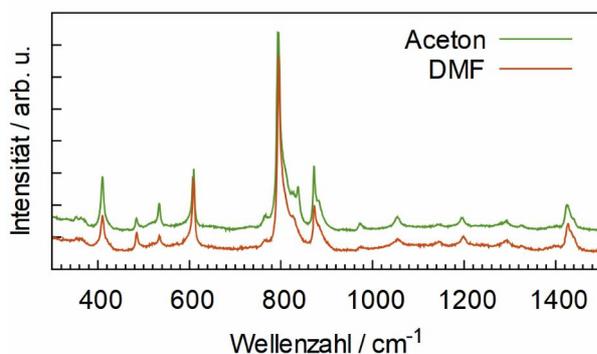


Abb. 2: Ramanspektren der Vergleichsschichten, hergestellt aus Aceton- bzw. DMF-Lösungen.

Das zur Herstellung genutzte Lösemittel scheint die molekularen Wechselwirkungen und Molekülschwingungen in der resultierenden Schicht nur gering zu beeinflussen. Lediglich bei 836cm^{-1} zeigt die aus Aceton hergestellte Schicht eine zusätzliche Bande, die aus symmetrischen Streckenschwingungen der CH_2 -Gruppen im Polymer resultieren und ein Hinweis auf die β -Phase von PVdF sein könnte [2].

Die Leitfähigkeit der fertigen Schichten wurde mit Hilfe von D-E Messungen im Arbeitskreis Dörr ermittelt. Die aus Acetonlösungen hergestellten Schichten zeigen über einen großen Feldbereich deutlich niedrigere Leitfähigkeiten, als die Vergleichsschicht, hergestellt aus einer DMF-Lösung (siehe Abb. 3).

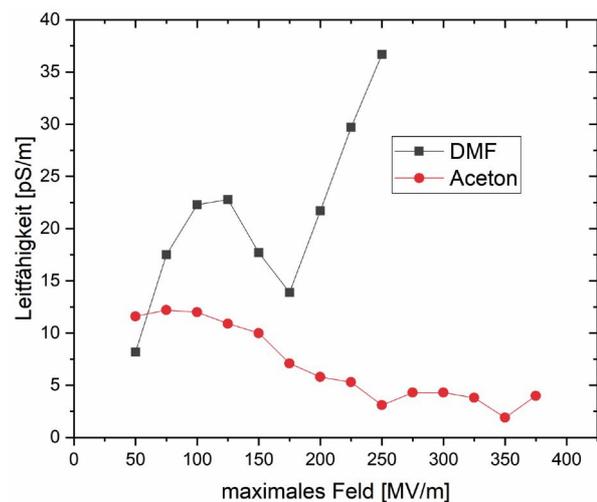


Abb. 3: Leitfähigkeiten der Vergleichsschichten in Abhängigkeit des angelegten Feldes. Schichten hergestellt aus Aceton- bzw. DMF-Lösungen.

Die Qualität der Schichten hängt von der Zusammensetzung der Suspensionen, den Herstellungsparametern und den genutzten Lösemitteln ab. Je nach Anwendung sollen die fertigen Schichten unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Die Wahl des Lösemittels ist ein wichtiger Aspekt wenn es um die Herstellung von Schichten aus Lösungen geht und spielt auch für das Hochskalieren von im Labormaßstab etablierten Verfahren eine entscheidende Rolle.

Aceton scheint für die Herstellung der polymerbasierten Kompositschichten mittels Rakelverfahren eine deutlich unbedenklichere Alternative zu DMF darzustellen. Vor allem die geringe Elektronenleitfähigkeit macht die aus Acetonlösungen prozessierten Schichten für den Einsatz in Energiespeichern interessant.

Die Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit der espring GmbH durchgeführt.

[1] R. D. Simoes, A. E. Job, D. L. Chinaglia and V. Zucolotto, J. C. Camargo-Filho, N. Alves, J. A. Giacometti, O. N. Oliveira, C. J. L. Constantino *J. Raman Spectrosc.* 2005; **36**: 1118-1124

[2] S. Das, A. Ghosh *J. Appl. Phys.* 2016; **119**: 095101

Hochauflösende Charakterisierung von Grenzflächenoxiden für neuartige Solarzellenkonzepte

Stefan Lange, Angelika Hähnel, Volker Naumann, Christian Hagendorf

Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle

Mittels PECVD hergestellte SiO_x-Schichten, die unter anderem bei der Qualität der elektronischen Passivierung von Siliziumwafern für hocheffiziente TOPCon-Solarzellen eine wichtige Rolle spielen, wurden durch hochauflösende Strukturaufklärung und Analytik mit thermisch gewachsenen SiO_x-Zwischenschichten verglichen

Höchste Effizienzen in Solarzellen sind häufig durch Ladungsträger-Rekombination an den Absorbergrenzflächen zu den elektrischen Kontakten limitiert. Neuartige, auf c-Si Solarzellenkonzepte wie TOPCon (Tunnel-oxide passivated contact) [1] erlauben eine exzellente Oberflächenpassivierung bei gleichzeitig effektivem Ladungsträgertransport. Um diese Eigenschaften im gewünschten Ausmaß zu entwickeln, sind homogen ausgebildete und stöchiometrische SiO₂-Schichten mit Dicken im Nanometerbereich an der c-Si Grenzfläche notwendig. Um die Qualität solcher Oxidschichten zu bewerten, wurden XPS und ToF-SIMS Tiefenprofile sowie hoch orts aufgelöste EEL-Spektren im TEM aufgenommen. In der hier dargestellten Studie galt es, Unterschiede zwischen thermisch gewachsenem und per Plasma-verstärkter chemischer Gasphasendeposition (PECVD) abgetrenntem SiO_x herauszufinden.

Experimentelles: Bei den betrachteten Proben handelt es sich um auf polierte Si-Wafer abgetrennte, wenige Nanometer dicke SiO_x-Schichten, welche einerseits durch PECVD aufgebracht und andererseits thermisch gewachsen wurden. Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde mit hoher Tiefenauflösung von ~2...3 nm mittels Flugzeit-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Bei ToF-SIMS wird die Probenoberfläche mit hochenergetischen Primärionen bombardiert und dadurch Sekundärionen herausgelöst, welche nach ihrer Masse analysiert werden. Es erlaubt inhärent keine Quantifizierung,

kann aber zum direkten chemischen Vergleich zwischen ähnlichen Proben genutzt werden. Die Vorteile liegen in der extrem hohen Nachweisempfindlichkeit (bis zu $\sim 10^{15}$ Atome/cm³) und der hohen Tiefenauflösung. XPS basiert auf der Anregung kernnaher Elektronen durch monochromatische Röntgenstrahlung. Mithilfe von Gerätespezifischen relativen Sensitivitätsfaktoren lässt sich die chemische Zusammensetzung mit einer Nachweisempfindlichkeit von etwa 0,1 at-% bestimmen. Die großen Vorteile gegenüber ToF-SIMS liegen in der einfachen Quantifizierbarkeit der Daten sowie der Möglichkeit, auch Bindungszustände/Oxidationszustände der Elemente direkt unterscheiden zu können.

Die hoch-orts aufgelöste Charakterisierung von Schichtstruktur und -chemie erfolgte ferner mittels Transmissions- und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (TEM, STEM) gekoppelt mit chemischer Analytik durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS). Für den Vergleich der thermisch oxidierten mit durch PECVD aufgetragenen SiO_x-Schichten wurden die Elektronenenergieverlustspektroskopie, die durch Energieübertrag zwischen primären Strahlelektronen und Elektronen der kernnahen Energiezustände der Si-Atome und O-Atome der TEM-Querschnittsprobe entstehen.

Ergebnisse: In der PECVD-Probe wurde gegenüber der thermisch oxidierten Probe mittels ToF-SIMS eine ~100-fach erhöhte Intensität von CN festgestellt (siehe Abbildung 1). Dieses Ergebnis bestätigt sich auch in den XPS-Tiefenprofilen, in denen ein Stoffmengenanteil von ~4 at-% für Stickstoff gemessen wurde. Im thermisch gewachsenen Oxid hingegen wurde kein Stickstoff nach-

gewiesen. Durch Peakentfaltung der Si 2p XPS-

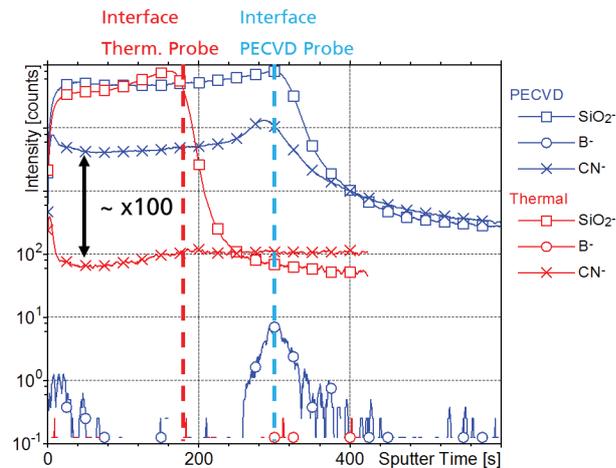


Abbildung 1: ToF-SIMS-Tiefenprofile der beiden Proben. SiO₂- als Matrix-Signal zeigt die Position der Grenzfläche vom SiO_x zum c-Si-Substrat an. Das CN-Signal in der PECVD-Probe ist etwa 100 mal höher als das entsprechende Signal in der thermisch gewachsenen Schicht.

Detailspektren, basierend auf den Si-Oxidationszuständen 1+, 2+, 3+, 4+, wurde zwischen Si-Bindungen in SiO₂, Suboxiden SiO_x mit $0 < x < 2$ und elementarem Si ($x = 0$) unterschieden. Dadurch lässt sich das Oxidationsignal vom Substratsignal isolieren, welches bedingt durch die geringe Schichtdicke und die Informationstiefe im XPS mitgemessen wird. Dabei wurde ersichtlich, dass Sauerstoff in der thermisch gewachsenen SiO₂-Schicht leicht überstöchiometrisch (O/Si ~2,0...2,1) und in der mittels PECVD abgeschiedenen SiO₂-Schicht leicht unterstöchiometrisch (O/Si ~1,9...2,0) vorkommt.

Auch in EEL-Spektren spiegelt die Feinstruktur der jeweiligen elementspezifischen Elektronenenergieverlustkante den Bindungszustand des Elementes wider. So weist die Abbildung 2a anhand identischer Si-L_{2,3} Feinstrukturen, die in der thermischen SiO_x-Schicht und der PECVD-Schicht gemessen wurden, gleichermaßen oxidisch gebundenes Silizium in beiden Proben nach. Der einzige qualitativ mittels EELS nachweisbare Unterschied zwischen den verschiedenen erzeugten Schichten ist in Abbildung 2b herausgestellt: In punktwise über die PECVD-Schicht gemessenen EEL-Spektren sind deutlich N-K Kanten an den Interfaces der Schicht zum angrenzenden Material zu erkennen. Eine

solche N-Anreicherung an Schichtinterfaces wurde in thermischen SiO_x-Schichten nicht registriert.

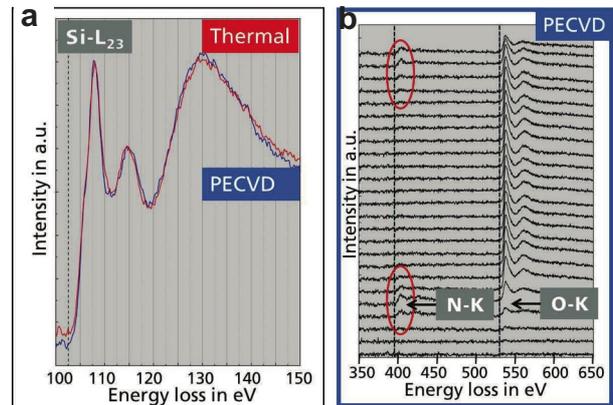


Abbildung 2: (a) Feinstruktur der Si-L_{2,3} Energieverlustkanten als Fingerprint von SiO_x im Vergleich zwischen thermischem und PECVD-Oxid; (b) Punktweise über die PECVD-Schicht aufgenommene N-K und O-K Energieverlustkanten mit deutlichen N-K Kanten in den Interfacespektren (rot markiert).

Folglich wird der mittels XPS ermittelte Unterschied in der Stöchiometrie zusätzlichen Si-N Bindungen zugeschrieben, die in der Peakstruktur insgesamt eine geringfügig verringerte „Netto-Oxidationszahl“ bewirkt.

Fazit: Aus den O/Si-Verhältnissen wird klar, dass das thermische Oxid näher am stöchiometrischen Verhältnis von 2 liegt als das PECVD Oxid. Außerdem konnten Verunreinigungen in Form von Stickstoff in der PECVD-Probe mittels XPS und auch ToF-SIMS ausgemacht werden. Diese befinden sich vorrangig am Interface zu angrenzenden Schichten bzw. der Oberfläche, wie EELS-Untersuchungen zeigten.

[1] F. Feldmann *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells **131**, 46 (2014).

Herstellung von AAO Templates zur elektrochemischen Synthese von vernetzten Nanodrähten

Titus Lindenberg, Annik Bernhardt, A. Wouter Maijenburg

Zentrum für Innovationskompetenz SiLi-nano, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

Vernetzte Nanodrähte sind mechanisch wesentlich stabiler als herkömmliche und bieten daher hervorragende Eigenschaften als Elektroden für fotoelektrochemische Wasserspaltung. Ein mögliches Syntheseverfahren ist die elektrochemische Abscheidung in Templates aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO) deren Herstellung im folgenden beschrieben wird.

Im Bereich der Anodisierung wurde in unserer Gruppe 2018 der Ansatz der verzweigten Poren verfolgt und ein Standardverfahren etabliert. Die Verzweigung der Poren kann bei deutlich geringeren Spannungen durchgeführt werden und ist darum besser zu kontrollieren, als die direkte Modulation des Porendurchmessers. Um die Fernordnung der Porenstruktur zu verbessern wurde eine zwei-Stufen Anodisierung eingeführt [1]. Die erste Anodisierung wird dabei von einem kommerziellen Anbieter (Smart Membranes, Halle (Saale)) durchgeführt, der die dann bereits vorstrukturierten Aluminiumbleche liefert.

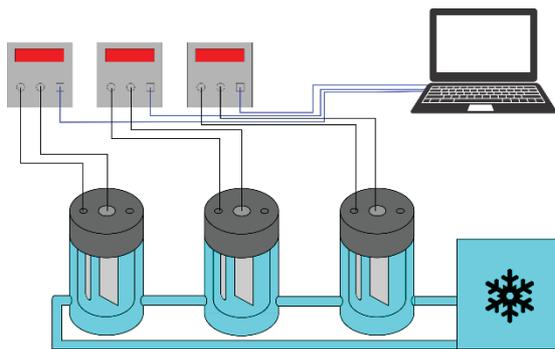


Abb. 1 Schematische Darstellung des Anodisierungsaufbaus. Drei voneinander unabhängige Spannungsquellen werden von einem Rechner gesteuert. Die drei Reaktionsgefäße werden durch einen gemeinsamen Kühlkreislauf thermisch stabilisiert.

Bei der zweiten Anodisierung die in einem selbstentwickelten Aufbau (Abb. 1) vorgenommen wird, wird die Anodisierungsspannung stufenweise um ei-

nen Faktor $2^{-1/2}$ verändert. Das führt zu einer Aufspaltung in zwei Poren [2].

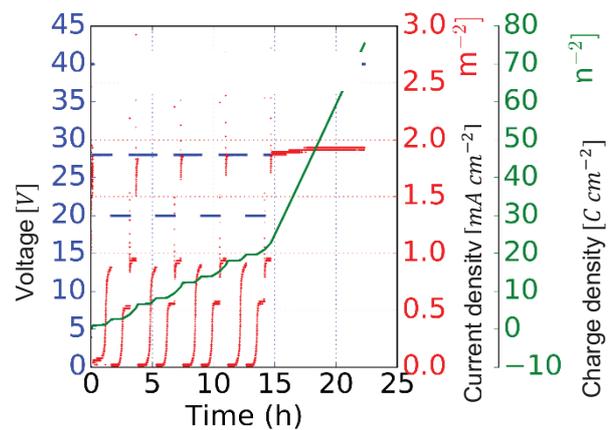


Abb. 2 Angelegte Anodisierungsspannung und resultierender Stromfluss einer typischen Anodisierung.

In Abbildung 3 ist die schichtartige Struktur der AAO-Membran nach Anodisierung mit stufenweise geänderter Spannung dargestellt. Beim Übergang von 40V zu 28V und später zu 20V, erfolgt die Aufspaltung in zwei Poren wie es in der Detaildarstellung (Abb. 4) abgebildet ist. Umgekehrt führt eine Erhöhung um den Faktor $2^{-1/2}$ zur Zusammenführung zweier Poren in eine gemeinsame.



Abb. 3: Verzweigte Poren und Markierung des in Abb.4 dargestellten Details.

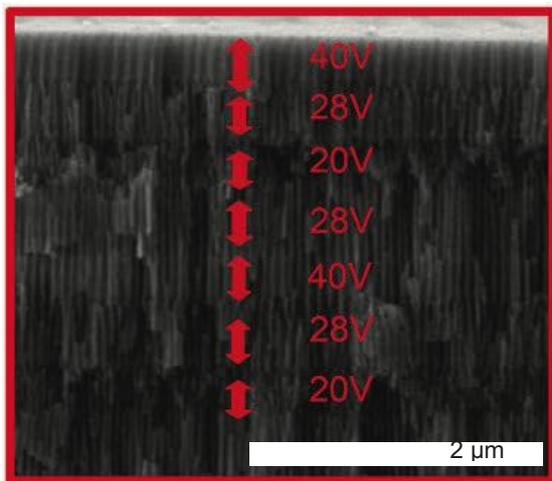


Abb. 4: Verzweigte Poren und dazugehörige angelegte Anodisierungsspannung im Detail.

Die Aufspaltung der Poren führt auch zu geringeren Stärken der Porenwände, sodass an diesen Stellen die beabsichtigte Verbindung benachbarter Poren erfolgen wird. Aus den bisher vorliegenden Raster-elektronischen Aufnahmen (Abb. 5,6) lässt sich nicht schließen ob die Porenwände in den stark verzweigten Bereichen bereits durchbrochen sind, oder ob noch ein nachfolgender Ätzschritt notwendig ist. Dieser Ätzschritt und die beabsichtigte elektrochemische Abscheidung von CuBi_2O_4 in den verzweigten AAO Membranen werden derzeit weiter verfolgt.

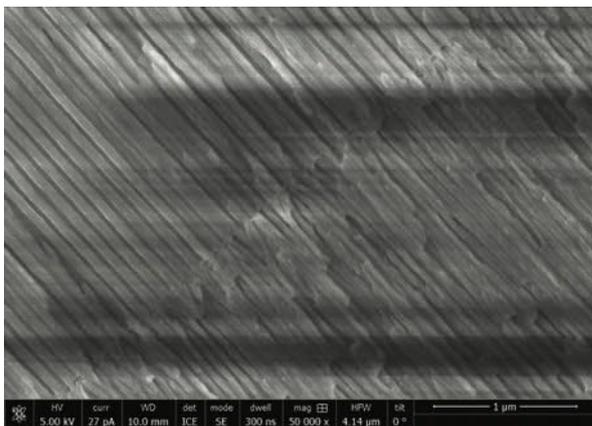


Abb 5: Aufspaltung von Poren beim Übergang zu einer niedrigeren Anodisierungsspannung.

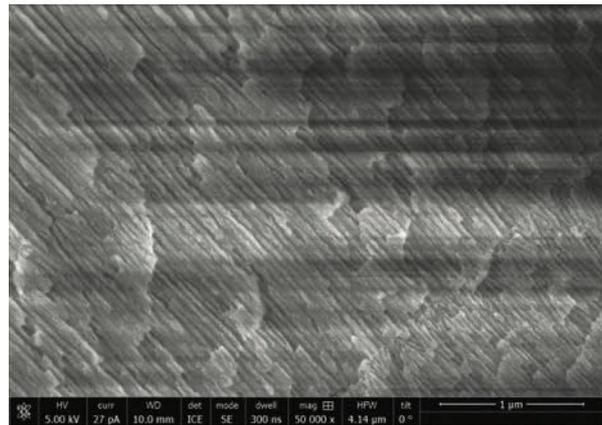


Abb 6: Mehrfache Aufspaltung nach aufeinanderfolgenden Spannungsreduktionen.

- [1] S. M. Masuda et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, pp. L126-L129, 1996.
- [2] H. Xing et al., *Electrochemistry Communications*, vol. 13, pp. 1082-1085, 2011.

Titan als neuartiges Substrat für dreidimensionale Elektroden in Redox-Flow-Batterien

Xubin Lu, Michael Bron

Technische Chemie Erneuerbarer Energien, Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

Im Rahmen der Energiewende, d.h. der Umstellung der Energieversorgung von fossilen auf erneuerbare Quellen, kommt der elektrochemischen Energiewandlung eine zentrale Rolle zu. Hierbei wird fluktuierende elektrische Energie in speicherbare chemische Energie gewandelt und diese bei Bedarf wieder als elektrische Energie bereitgestellt. Neben der Elektrolyse zur Wasserstoffgewinnung und klassischen Akkumulatoren findet in jüngerer Zeit insbesondere die Redox-Flow-Batterie verstärkt Beachtung. Dort wird die chemische Energie nicht in den Elektroden, sondern in Redox-Paaren in den Elektrolytlösungen gespeichert – der bekannteste Typ ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB), in der beim Laden an der positiven Elektrode V(IV) zu V(V) oxidiert und an der negativen Elektrode V(III) zu V(II) reduziert wird, während beim Entladen die Rückreaktionen freiwillig ablaufen.

Wie alle elektrochemischen Energiewandler benötigen auch Redox-Flow-Batterien hoch-oberflächige Elektroden, um hohe Stromdichten zu erreichen. Dabei ist eine gute Benetzbarkeit und Durchströmbarkeit der Elektrode mit Elektrolytlösung eine zentrale Eigenschaft. Technische Elektroden bestehen hauptsächlich aus Kohlefaser-Vliesen. Diese bringen einige Nachteile mit sich, wie z.B. eine noch nicht ausreichende Langzeitstabilität. In einer Machbarkeitsstudie haben wir daher Elektrodensubstrate aus Titan (Titan-Folien sowie Titan-Netze) verwendet, auf ihnen katalytische Materialien abgeschieden, und diese bezüglich ihrer Eigenschaften als Elektrodensubstrate getestet [1].

Titan ist ein elektrochemisch zwar sehr stabiles, für Vanadium-Redox-Reaktionen aber inertes Material, wie die extrem geringen Ströme in den Zyklovoltammogrammen in Abbildung 2a und b (schwarze Kurven) belegen. Diese Eigenschaften sind vermutlich

in der Oxidschicht begründet, welche sich an der Oberfläche des Ti bildet. Um Titan als Elektrodensubstrat zugänglich zu machen, muss daher elektrokatalytisch aktives Material auf ihnen abgeschieden werden. Hierbei haben wir auf eine von uns gründlich untersuchte Methode zur Modifizierung von Kohlenstoff-Vliesen zurückgegriffen [2]: zunächst wurden Eisen-Nanopartikel elektrochemisch auf dem Ti aufgebracht, um im Weiteren an diesen Nanopartikeln in einer chemischen Gasphasenabscheidung Kohlenstoff-Nanoröhren wachsen zu lassen. Aufgrund des deutlich unterschiedlichen Abscheideverhaltens von Fe auf Ti bzw. Kohlenstoff war es zunächst notwendig, die Abscheidebedingungen zu optimieren. Nachdem dies erfolgt war, konnten auch auf Ti erfolgreich CNTs gewachsen werden.

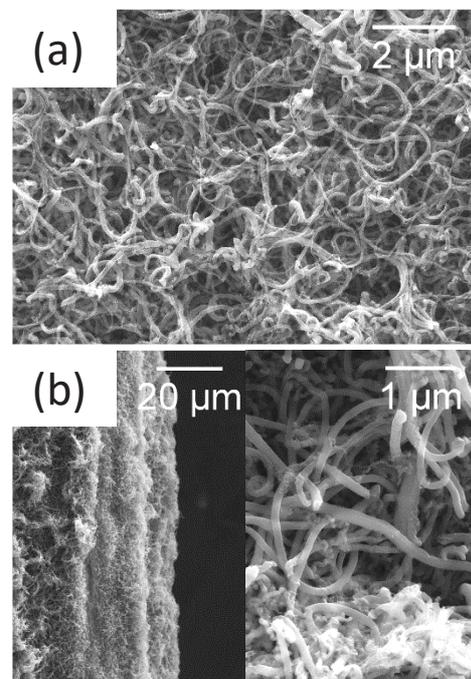


Abb. 1: SEM-Aufnahmen von Kohlenstoff-Nanoröhren, die an abgeschiedenen Fe-Partikeln für 90 min. bei 600

°C aus Acetonitril/Ar gewachsen wurden. Substrat: a) Ti-Folie, b) Ti-Netz.

Wie in Abbildung 1 ersichtlich, wachsen die CNTs dabei nicht als gerade Röhren, sondern sind stark gebogen. Auch weisen sie eine gewisse Variation im Durchmesser auf. Allerdings zeigen diese und weitere Aufnahmen, dass sowohl die Ti-Folie als auch das Ti-Netz gleichmäßig und vollständig mit CNTs belegt sind und die CNT-Schicht eine recht offene Struktur und somit Diffusionspfade für die umzusetzenden Vanadium-Ionen aufweist.

Die Eignung der mit Kohlenstoff-Nanoröhren beschichteten Ti-Substrate für elektrochemische Reaktionen und insbesondere für Vanadium-Redox-Reaktionen wurde mittels zyklischer Voltammetrie untersucht, wie in Abb. 2a für Ti-Folie und in Abb. 2b für Ti-Netz gezeigt.

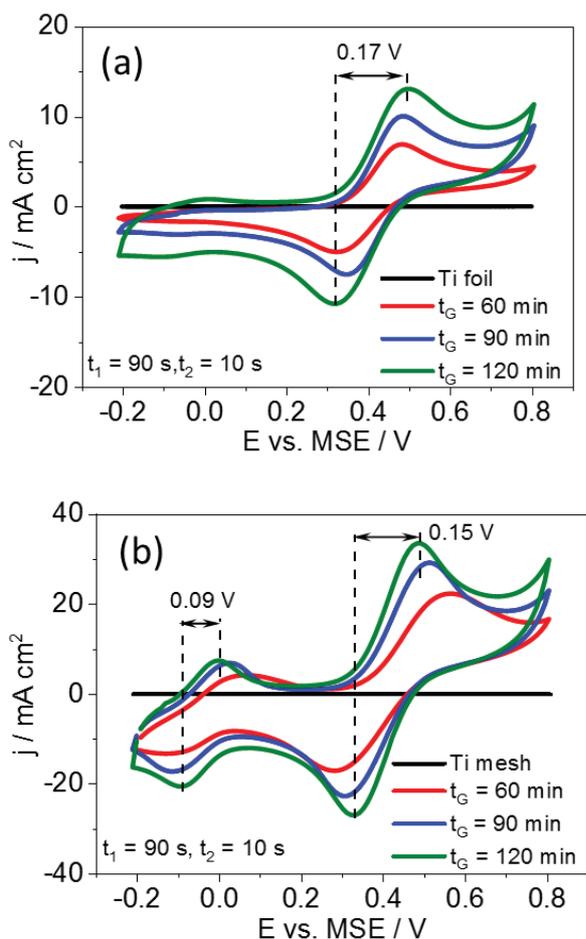


Abb. 2: Zyklische Voltammogramme, aufgenommen in 0,1 M V(IV)/3 M H₂SO₄ mit 50 mVs⁻¹ bei Raumtemperatur. a)

CNT-beschichtete Ti-Folie, b) CNT-beschichtetes Ti-Netz.

In beiden Fällen ist bei 0,4 V ein Redox-Paar zu erkennen: Wird das Elektrodenpotential zu positiveren Potentialen verändert, so wird V(IV) zu V(V) oxidiert, im Rücklauf zu negativeren Potentialen findet dann die Reduktion statt. Das Peak-Paar bei -0,1 V deutet die Reduktion des gebildeten V(IV) zu V(III) und dessen Re-Oxidation im positiven Potentialdurchlauf an. Ähnliche Zyklische Voltammogramme lassen sich für das V(II)/V(III)-Redoxpaar aufzeichnen (nicht dargestellt).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Ti-Folien und Ti-Netze erfolgreich mit Fe-Partikeln beschichtet werden können. An diesen wiederum können in einem CVD-Prozess CNTs gewachsen werden. Die resultierenden Elektroden zeigen gute Aktivitäten in der Katalyse von Vanadium-Redox-Reaktionen. Weiterführende Untersuchungen müssen zeigen, ob die neuartigen Elektroden auch unter anwendungsnahen Einsatzbedingungen aktiv und langzeitstabil sind.

[1] X. Lu, M. Bron, to be submitted to *ChemElectroChem*.

[2] P. Wang, K. Kulp, M. Bron, *Beilstein J. Nanotechnol.* 10 (2019) 1475–1487.

Die vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen des Promotionsprojektes von Xubin Lu am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Wir danken dem Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der MLU für die Möglichkeit, SEM-Messungen durchführen zu können sowie Herrn Frank Syrowatka SEM- und EDX-Messungen.

Morphologische Untersuchungen an Keramik-Polymer-Kompositfilmen

Till Mälzer^{1,2} und Hartmut S. Leipner¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

²enspring GmbH, 06120 Halle (Saale)

Bei der Entwicklung leistungsfähigerer Folienkondensatoren stellen Keramik-Polymer Komposite, wegen ihrer deutlich höheren relativen Permittivität, eine vielversprechende Materialkombination als Ersatz für konventionelle Polymer-Dielektrika dar [1,2].

Je nach Anordnung der bipolaren Monomereinheit CH₂-CF₂ des Polymers PVDF (Polyvinylidenfluorid) werden vier verschiedene Kettenkonformationen beschrieben, die unpolare oder bipolar sind [2,3].

Durch das Einbringen von Füllstoffen in das Polymer, kann die Struktur verändert werden und damit auch die elektrischen Eigenschaften [2].

Untersuchungen an Kompositfolien mit Füllstoffen unterschiedlicher Partikelgröße ergaben eine stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit bei der Verwendung von 100 nm Partikeln und damit eine verringerte Verweildauer oder Speicherzeit der Ladungen auf den Elektroden eines Kompositfolienkondensators.

Um den Einfluss der Partikelgröße auf die Struktur der Polymermatrix zu untersuchen, wendeten wir Rasterelektronenmikroskopie (REM), Brunauer-Emmett-Teller Analyse (BET), Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Röntgendiffraktometrie (XRD) an.

Die Kompositfolien bestehend aus Titandioxidpartikeln (5 vol%) in einer Matrix aus Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen (P(VDF-HFP), 6 %wt HFP) wurden per Rakelbeschichtung hergestellt. Die resultierende Schichtdicke betrug 8 µm.

Der Median der Partikelgrößen der verwendeten Pulver wurde per REM ermittelt und lag bei 100 nm (kP) bzw. 400 nm (gP). Per BET wurde eine spezifische Oberfläche von 250 m²/g (kP) bzw. 11 m²/g (gP) ermittelt.

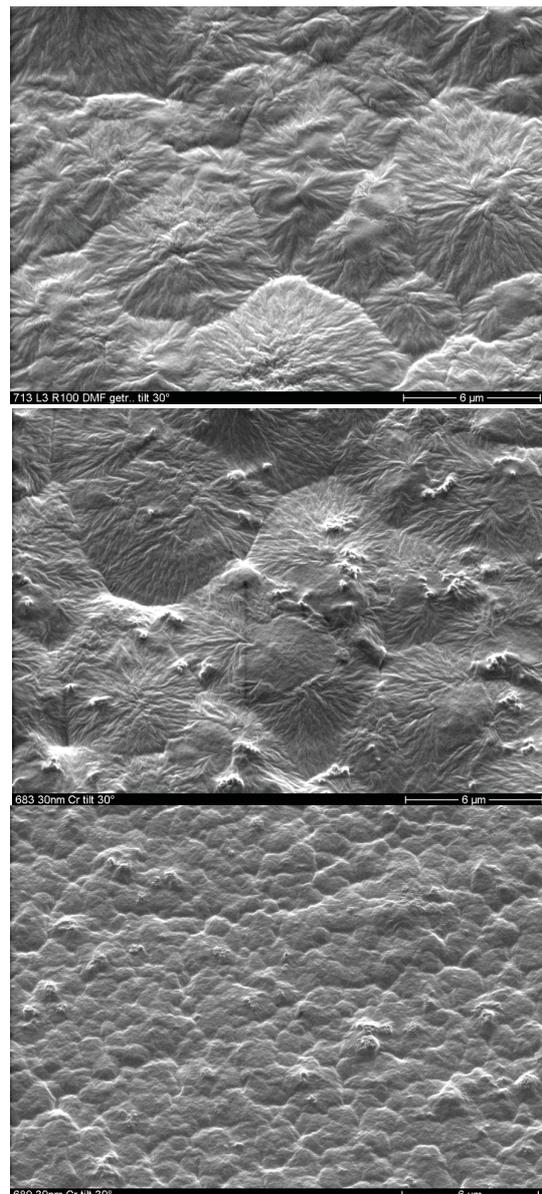


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche. Oben: reines Polymer, mitte: Komposit mit 400 nm Partikeln, unten: Komposit mit 100 nm Partikeln.

Die Polymer- bzw. Kompositoberfläche wurde per REM im Sekundärelektronenkontrast abgebildet (Abb. 1). Nur die kleinen Partikel führen zu einer Änderung der Polymerstruktur, die eine geringere Rauheit und keine größeren Lamellen- oder Sphärolithstrukturen als Überstruktur aufweist.

Aufgrund der ~ 25x größeren Oberfläche der kleinen Partikel zu den großen bei gleichem Füllgrad im Komposit liegt eine entsprechend größere Interaktionsfläche zwischen Partikeln und Polymermatrix vor. Dies zusammen mit dem geringeren Interpartikelabstand bei kleineren Partikeln (Verhältnis Interpartikelabstand zu Partikeldurchmesser liegt bei 1 – 1,5 bei 5 vol% und Annahme einer hcp Anordnung) führt zu Störungen im Kristall- bzw. Strukturwachstumsprozess des Polymers.

Ebenfalls aus den Ergebnissen der DSC und XRD Untersuchung ein Einfluss der kleinen Partikel auf die Polymerstruktur zu erkennen. So erhöht sich die Schmelztemperatur des kP-Komposits im Vergleich zum gP-Komposit und reinen Polymer um 20 °C (Abb. 2) was auf eine Änderung der kristallinen Struktur des Polymers hindeutet [2]. Bestätigt wird das im Röntgendiffraktogramm (Abb. 3). Die Reflexe 1-3, in Abbildung 3 gekennzeichnet, sind charakteristisch für die α und γ Phase von PVDF. Reflex 1 und 2 verschwinden für das kP-Komposit, während sich der Reflex 3 hin zu größeren Beugungswinkeln verschiebt. Beide Aspekte sprechen für eine verstärkte Ausprägung der β -Phase des Polymers [2,3].

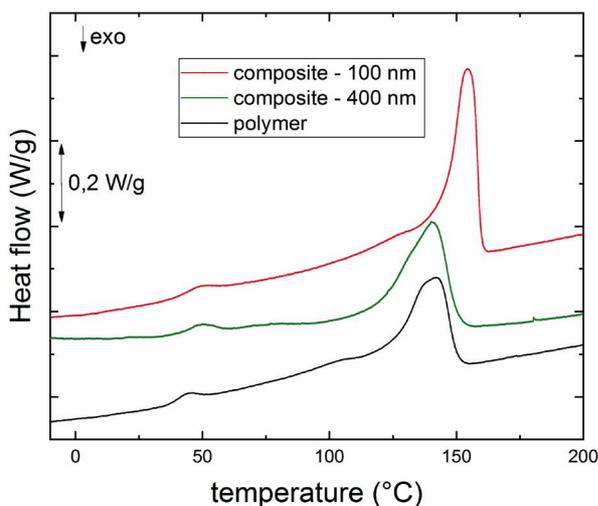


Abb. 2: Dynamische Differenzkalorimetrie der untersuchten Proben.

Weitere Untersuchungen zum Zusammenhang der Feinstruktur, der Hauptkristallisationsphase und des Kristallisationsanteils des Polymers mit der elektrischen Leitfähigkeit der Kompositfolien stehen aus.

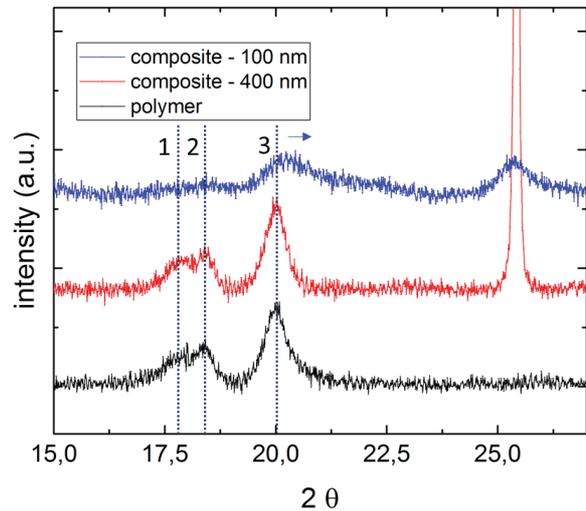


Abb. 3: Röntgendiffraktogramm der untersuchten Proben.

- [1] Prateek, et al.: Chem. Rev. 116 (2016) 4260.
- [2] P. Martins, et al.: Progress in Polymer Science 39 (2014) 683.
- [3] Y. Zhao, et al.: J Matter Sci: Mater Electron 27 (2016) 7280.

Diese Arbeit wurde finanziell durch die Firma en-spring GmbH unterstützt.

Relevante Veröffentlichungen 2019 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

- T. Band, T. Mälzer, S. Wickert, H. S. Leipner, S. G. Ebbinghaus, K. Dörr and M. Diestelhorst, J. Phys.: Energy 1 (2019) 025001.
- Tino Band, conference talk KFM 9.2, DPG-Tagung Regensburg 2019.
- Till Mälzer, conference talk KFM 9.3, DPG-Tagung Regensburg 2019.
- Marius Falkenstein, poster KFM 14.5, DPG-Tagung Regensburg 2019.

Die Röntgendiffraktometrie wurde von Toni Buttlar, die dynamische Differenzkalorimetrie von Harald Rupp und die BET-Analyse von Birgit Lindner vom Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt.

Morphologische Untersuchung perkolierender Cluster und deren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit in Keramik-Polymer-Kompositfilmen für dielektrische Energiespeicherung

Till Mälzer^{1,4}, Konstantin Holst¹, Tino Band², Martin Diestelhorst², Stefan Ebbinghaus³ und Hartmut S. Leipner¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

²Institut für Physik, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

³Institut für Chemie, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

⁴enspring GmbH, 06120 Halle (Saale)

Bei der Entwicklung leistungsfähigerer Folienkondensatoren stellen Keramik-Polymer Komposite, wegen ihrer deutlich höherer relativen Permittivität, eine vielversprechende Materialkombination als Ersatz für konventionelle Polymer-Dielektrika dar.[1-3]

Perkolation des Füllstoffs führt im Allgemeinen zu einer Verringerung der Durchbruchfeldstärke und Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Kompositmaterials [3]. Von Perkolation ist die Rede, sobald über große Partikel oder in Clustern zusammenhängende Partikel eine Verbindung der Kompositoberflächen entsteht (Abb. 1). Die Auftretswahrscheinlichkeit und Anzahl perkolierender Partikel ist dabei abhängig von der Partikelgrößenverteilung, der Homogenität der Partikelverteilung in der Polymermatrix, dem Füllgrad und der Kompositeschichtdicke.

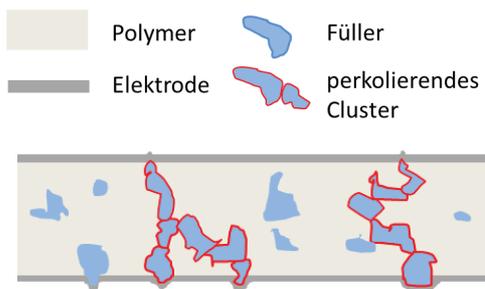


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Kompositquerschnitts mit perkolierenden Clustern.

Um das Auftreten von Perkolationen und die Auswirkung derer auf die Bulkleitfähigkeit des Kompositmaterials näher zu untersuchen wendeten wir Röntgenmikroskopie (Carl Zeiss Xradia 810 Ultra) (nanoCT) zur morphologischen Aufklärung und elektrische Leitfähigkeitsmessungen [4] an.

Die Kompositfolien bestehend aus Bariumtitanat-(BTO)-Partikeln (5 vol%) in einer Matrix aus Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen (P(VDF-HFP)) wurden per

Rakelbeschichtung hergestellt. Dafür wurden die Pulver mit dem gelösten Polymer zu einer Suspension vermischt, die auf ein ebenes Substrat gegeben wurde. Über die Rakeleinstellung wird die nach der Beschichtung resultierende Schichtdicke definiert. Mittels Tisch-, Strahlungs- und Konvektionsheizung erfolgt die Schichttrocknung. Mittels Magnetronsputterprozess wurden Aluminiumkontakte für die elektrischen Untersuchungen aufgebracht. Wir untersuchten Proben mit verschiedener Schichtdicke (5 μm , 9 μm , 13 μm) sowie variierten Partikelgrößen (300 nm, 900 nm).

Die 2D Projektion einer Probe, die mittels nanoCT gewonnen wurde ist in Abbildung 2 zu sehen. Der laterale Probenausschnitt beträgt 65 x 65 μm^2 . Mit der Analysesoftware Avizo konnten Perkolationscluster detektiert werden (Abb. 2). Die Anzahl perkolierender Cluster der zwei dick-

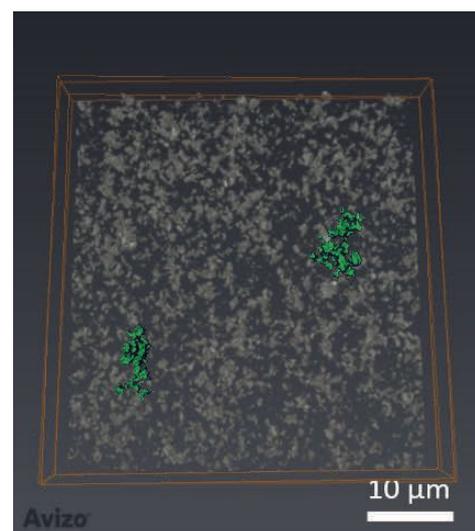


Abb. 2: 2D Projektion Partikelverteilung innerhalb des Komposits. Grün markiert sind zusammenhängende Partikelstrukturen, die senkrecht zur Blattebene durch die Kompositsschicht perkolieren.

sten Kompositfolien beider Pulver wurden ermittelt bei sukzessiver Ausdünnung der Schichten (Abb. 3). Dadurch erhält man den Perkolationsschwellwert der Schichtdicke in Abhängigkeit der Partikelgröße, der etwa bei 6 μm und 9 μm für die Komposite mit 300 nm bzw. 900 nm Partikeln liegt.

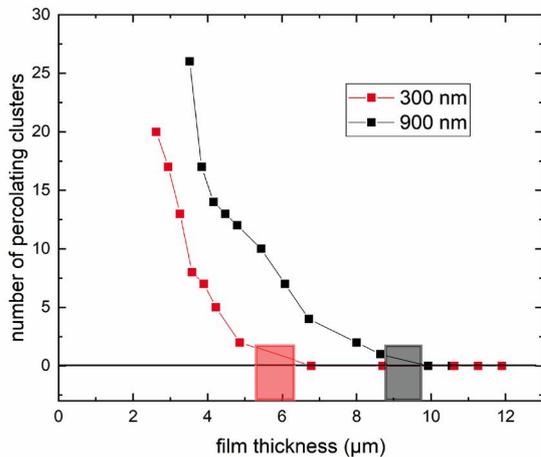


Abb.3: Anzahl perkolierender Cluster in Abhängigkeit zur Kompositsschichtdicke. Hervorgehobene Bereiche kennzeichnen den Schwellwert der Schichtdicke.

Die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchung sind in Abbildung 4 dargestellt. Im untersuchten Schichtdickenbereich zwischen 5 μm und 13 μm ist beim Komposit mit 300 nm Partikeln ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit hin zu geringeren Schichtdicken zu beobachten. Die Leitfähigkeit des Komposits mit 900 nm Partikeln deckt sich bei größter Schichtdicke mit der des Kleinpartikel-Komposits, steigt zur mittleren Schichtdicke bereits etwas stärker und zur geringsten Schichtdicke mit einem Sprung von über 100 % an.

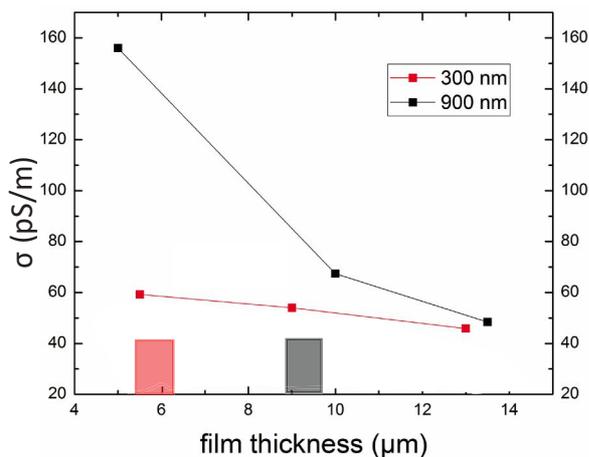


Abb.4: Elektrische Leitfähigkeit (@ 90 MV/m) der Kompositsschicht in Abhängigkeit der Schichtdicke. Balken kennzeichnen die per nanoCT ermittelten Schwellwerte der Schichtdicke.

In der Abbildung 4 sind zusätzlich die aus der morphologischen Untersuchung ermittelten Perkolationsschwellwerte der Schichtdicke eingetragen. Es ist ein deutlicher Zusammenhang mit der Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit zu erkennen. Liegt die Schichtdicke oberhalb des Schwellwertes ist die Leitfähigkeit unabhängig von der Partikelgröße. Liegt die Schichtdicke unterhalb des Schwellwertes führt eine zunehmende Anzahl an perkolierenden Partikeln mit Verringerung der Schichtdicke zu einem signifikanten Anstieg der Leitfähigkeit.

[1] V. Tomer, et al.: J. Appl. Phys. **110** (2011) 044107.
 [2] M. Rahimabady, et al.: Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 16242.
 [3] Prateek, et al.: Chem. Rev. **116** (2016) 4260.
 [4] T. Band, et al.: J. Phys.: Energy **1** (2019) 025001.

Diese Arbeit wurde finanziell durch die Firma en-spring GmbH unterstützt.

Relevante Veröffentlichungen 2019 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

T. Band, T. Mälzer, S. Wickert, H. S. Leipner, S. G. Ebbinghaus, K. Dörr and M. Diestelhorst, J. Phys.: Energy **1** (2019) 025001.
 Tino Band, conference talk KFM 9.2, DPG-Tagung Regensburg 2019.
 Till Mälzer, conference talk KFM 9.3, DPG-Tagung Regensburg 2019.
 Marius Falkenstein, poster KFM 14.5, DPG-Tagung Regensburg 2019.

Die Röntgenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. Juliana Martins vom Institut für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg erstellt.

Hochbrechende, optisch resonante TiO_2 -Strukturen in Anordnungen mit korrelierter Unordnung

Peter M. Piechulla¹, Alexander Sprafke¹, Ralf B. Wehrspohn^{1,2}

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

² Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen, Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle

Photonische Strukturen werden in Zusammenhang mit Lichtmanagement in Solarzellen in der Literatur schon seit einiger Zeit diskutiert. Ihre Umsetzung scheitert aber häufig an der Skalierbarkeit und damit an der Wirtschaftlichkeit der Herstellungsverfahren. Hier zeigen wir einen Ansatz auf, wie sich resonante Strukturen potentiell dennoch herstellen lassen.

Selbstorganisation ist der Schlüssel zur Herstellung von Strukturen mit nahezu beliebiger Ausdehnung. Konventionelle Methoden, wie beispielsweise Photolithographie oder Elektronenstrahlithographie, stoßen hinsichtlich ihrer Skalierbarkeit teilweise sogar im Forschungskontext auf ihre Grenzen, etwa bei der Herstellung von Strukturen mit optischer Funktionalität für Solarzellen. Erfolgreiche skalierbare Herstellungsverfahren, hier ist insbesondere das Pyramidenätzen in alkalischen Lösungen bei Siliziumsolarzellen zu nennen, eröffnen andererseits nur einen kleinen Bereich an erreichbaren Zielparametern. Dank Methoden der modernen Optik und angeregt durch Themen von vormals rein akademischem Interesse (hier bspw. optische Metamaterialien), reichen die Kenntnisse zum Thema Lichtmanagement optoelektronischer Bauteile inzwischen weit über deren technische Umsetzbarkeit hinaus [1,2].

Zwei Bereiche von stetig wachsendem Interesse in diesem Feld sind zum einen ungeordnete, korrelierte Strukturen, und zum anderen dielektrische Strukturelemente mit spezifischen Resonanzen, sogenannte Mie-Resonatoren. Zur Herstellung von Strukturen mit korrelierter Unordnung wurde von uns ein kolloid-basiertes Verfahren entwickelt, welches auf geschickter Manipulation der Partikel-Partikel- und Partikel-Substratwechselwirkungen basiert, wobei hier zunächst nur niedrigbrechende

Kunststoffstrukturen (PMMA) mit entsprechend eingeschränkter Funktionalität möglich waren [3].

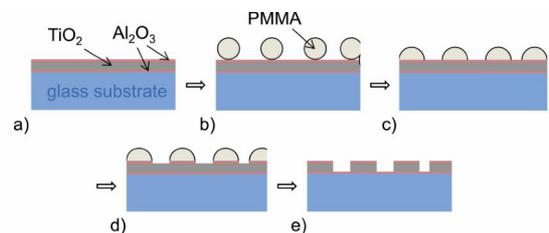


Abb. 1: Prozessschema bei der Herstellung hochbrechender TiO_2 Mie-Resonatorscheibchen. Typischer Partikeldurchmesser beträgt 500 nm.

Für eine Weiterentwicklung des Verfahrens wurden diese Strukturen als Template verwendet, um die eingangs erwähnte Mie-Resonatoren herzustellen. Das PMMA diente hier als Ätzmaske in einem am IZM entwickelten Reaktiven Ionen Ätzeprozess (RIE, siehe Abb. 1).

Mit Hilfe von Chlorchemie wird dabei zunächst eine Hardmaske aus Al_2O_3 strukturiert (Abb. 1d) und anschließend selektiv das darunterliegende TiO_2 strukturiert (Abb. 1e). Die Robustheit des Prozessschemas wurde dabei durch eine weitere Al_2O_3 Ätzschicht gewährleistet.

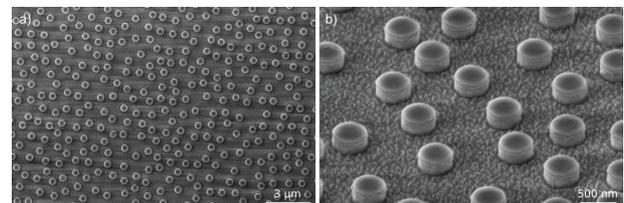


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der hergestellten Mie-Resonatoren.

Abb. 2 zeigt beispielhaft das Ergebnis eines solchen Prozesses anhand von TiO_2 -Scheibchen mit ca. 230 nm Höhe und 460 nm Durchmesser. Es wurden

beinahe senkrechte Seitenwände und vergleichsweise glatte Oberflächen erreicht.

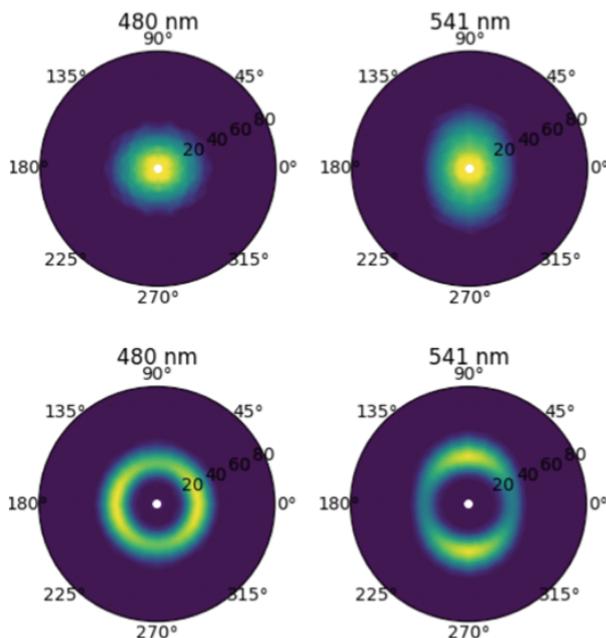


Abb. 3: Vorwärtsstreuung an unkorrelierten (oben) und korrelierten, ungeordneten Strukturen (unten) bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Die Winkelkoordinate stellt die E-Feldrichtung des einfallenden Lichts dar, die radiale Koordinate den Streuwinkel von 0° bis 90° .

Durch das Zusammenspiel von Mie-Resonatoren in einer Anordnung mit korrelierter Unordnung ergeben sich nun interessante optische Eigenschaften, wie in Abb. 3 gezeigt. Die Streueigenschaften einer unkorrelierten Probe entsprechen weitgehend denen eines Einzelpartikels. Im Gegensatz dazu bildet die korrelierte Probe ein ringförmiges Streubild aus. Dieses Phänomen ist durch Interferenz der Streufelder benachbarter Partikel zu erklären. Da die Struktur per Zufall generiert wurde, zugleich aber eine Korrelation aufweist, ergibt sich insgesamt eine Art isotropes optisches Gitter. Die Polarisationsabhängigkeit hingegen ist auch im Streumuster der unkorrelierten Probe zu erkennen und gegeben durch die Anregung verschiedener Moden im Einzelpartikel [4].

Die gezeigten Ergebnisse stellen wichtige Schritte in Richtung Anwendungen solcher Strukturen als Lichtmanagementstrukturen dar, was detaillierte Kenntnisse der Streueigenschaften voraussetzt.

- [1] E. Slivina, A. Abass, D. Bätzner, C. Rockstuhl, und I. Fernandez-Corbaton, „Revisiting broadband reflection suppression by Mie scatterers: the role of electromagnetic duality“, in *Optics for Solar Energy*, 2018, S. JM4A–3.
- [2] I. Staude u. a., „Tailoring Directional Scattering through Magnetic and Electric Resonances in Sub-wavelength Silicon Nanodisks“, *ACS Nano*, Bd. 7, Nr. 9, S. 7824–7832, Sep. 2013.
- [3] P. M. Piechulla, L. Muehlenbein, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass, C. Rockstuhl, and A. Sprafke, "Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Tailored Disorder for Photonic Applications," *Adv. Opt. Mater.* 1701272 (2018).
- [4] P. M. Piechulla, R. B. Wehrspohn, A. Sprafke, "Mie resonators in self-organized nearly-hyperuniform disordered arrays," In Vorbereitung.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms SPP 1839, Phase 2, durchgeführt. Partner ist das Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Quantifying the Inverse spin-Hall effect in highly doped PEDOT:PSS

Mohammad M. Qaid¹, R. Mahani², J. Sinova², and G. Schmidt^{1,3}

¹Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, D-06120 Halle, Germany

²Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55128 Mainz, Germany

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

In this report we present a systematic investigation of the inverse spin-Hall effect (ISHE) in the π -conjugated polymer PEDOT:PSS. Using a number of reference experiments, we are able to identify and to isolate side effects which obscure the small but finite inverse spin-Hall effect in the polymer. We employ a sample geometry which allows us to distinguish the ISHE from thermovoltages induced by non reciprocal magnetostatic spin waves (MSSW) and from the ISHE induced by spin pumping through the polymer into the contacts. With an additional control experiment we can even quantify the Nernst effect which also needs to be taken into account. With these results we can unambiguously show that the ISHE is present in this material, albeit, at a level which requires a dedicated sample design and careful consideration of various artifacts.

The ISHE is one of the most popular mechanisms used in spintronics to detect pure spin currents J_s injected from a ferromagnet (FM) into a spin sink [1], which in our case is π -conjugated polymer PEDOT:PSS. The presence or absence of the ISHE generated in YIG/PEDOT:PSS bilayer systems has been investigated in the past with contradicting results [2,3]. In Ref. [2] Ando et al. claimed an effect similar in magnitude to that of YIG/Pt. In Ref. [3] our group already indicated that the so called spin wave heat conveyor effect, which can create a temperature gradient in a typical measurement geometry for the inverse spin Hall effect, may result in thermovoltages whose symmetry is indistinguishable in signature from the ISH voltage, even when thin film YIG is used. In 2018 Wang et al. [4] showed that indeed the thermovoltages which appear in a sample geometry similar to that in Ref. [2] are dominating and as a result claimed that there is either no ISHE in

YIG/PEDOT:PSS or that it is below their detection limit due to the strong effects of asymmetric sample heating. As we will show in this work, it is possible to avoid the mentioned effect by using a suitable sample design. Nevertheless we also find that further side effects need to be investigated and quantified to identify the small but finite ISHE in PEDOT:PSS. All samples in this work use 100-nm-thick films YIG deposited on GGG by liquid phase epitaxy. For a number of samples the YIG layer is patterned to form a 2 mm wide stripe (Fig.3(a,b)) using Ar-ion milling with Al foil as a shadow mask.

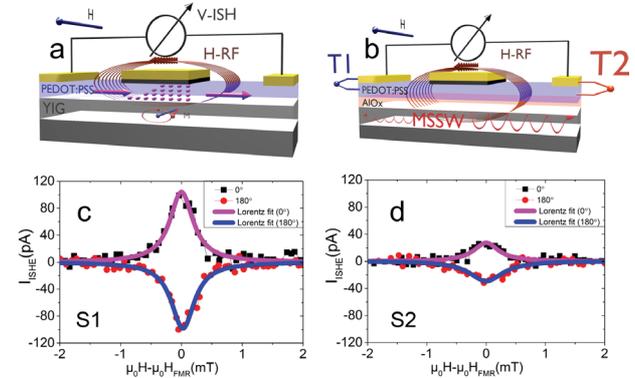


Figure 1: The typical ISHE geometry for YIG-PEDOT:PSS a, and with Al_2O_3 interlayer b. (c,d) The associated ISHE curves for both structures.

The YIG substrates for all samples are cleaned for 10 min each in acetone, methyl-isobutyl-ketone (MIBK), and isopropanol, aided by ultrasonic agitation. Then piranha solution (1:4)(H_2O_2 : H_2SO_4) is applied for 10 min followed by rinsing in deionized water for 10 min and drying in N_2 flow. The PEDOT:PSS is prepared using a watery solution of 94.5 wt% of PEDOT:PSS (Clevios 4 PH1000, Heraeus) doped with 5 wt% of dimethyl sulfoxide (DMSO) to improve the electrical conductivity and 0.5 wt% of Dynol as a surfactant. The solution is

mixed for 3 h using magnetic stirring. The polymer is deposited by spin coating in cleanroom ambient atmosphere at 4500 rpm for 45s. Finally, the films are annealed on a hot plate at 140 °C for 10 min. The resulting PEDOT:PSS has a thickness of approx. 70 nm and an in-plane conductivity in-plane = 800 S/cm. Rectangular contact electrodes of either Pt or Ru are defined at the edges of each sample and deposited by magnetron sputtering using a shadow mask. For control experiments an interfacial layer of ca. 30 nm Al₂O₃ is deposited on the YIG by electron beam evaporation. This layer is employed in our control experiments to exclude any spin current pumped from YIG into the polymer.

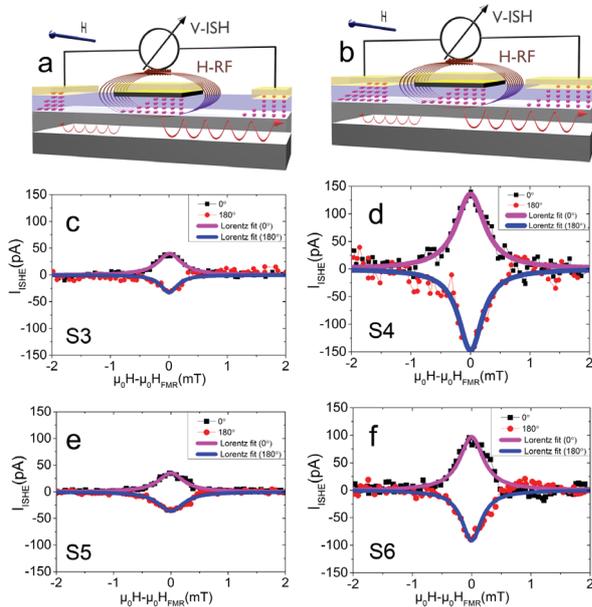


Figure 2: ISHE results for combinations of two different respective contact widths and two different respective contact materials, Pt (c,d), and Ru (e,f). Samples S3-S6.

The sample set investigated in this study includes: S1[YIG-PEDOT:PSS-Pt], S2[YIG- Al₂O₃-PEDOT:PSS-Pt], S3[YIG-PEDOT:PSS-Pt], S4[YIG-PEDOT:PSS-Pt], S5[YIG-PEDOT:PSS-Ru], S6[YIG-PEDOT:PSS-Ru], S7[YIG(stripe)-PEDOT:PSS-Pt] and S8[YIG(stripe)-Al₂O₃-PEDOT:PSS-Pt]. S3 and S4 have 1mm and 2 mm Pt electrode width, respectively. Similarly, S5 and S6 have 1mm and 2 mm Ru electrode width, respectively. For ISHE measurements a strip-line antenna is used where an external magnetic field (H_{ex}) saturates the magnetization of the YIG parallel to the antenna, and RF field created by RF current through

the antenna excites the ferromagnetic resonance in the YIG. First ISHE is investigated using the typical geometry used in YIG-PEDOT:PSS bilayers, Fig.1(a,c). The ISHE signal is observed even with Al₂O₃ interlayer, Fig.1(b,d). The ISHE induced by spin pumping into the contacts is then investigated using two types of electrode materials Pt and Ru with different respective contact width (2 mm, 1 mm). The results show a strong increase of the signal with increasing electrode width indicating that at least in this configuration the ISHE does not dominate. These structures and the associated ISHE curves are shown in figures 2(a-f). Based on these results we have designed an optimum sample geometry which eliminates at least the MSSW and the contact ISHE and all possible artifacts. Instead of a full YIG layer underneath the polymer and the contacts we use a YIG stripe which is smaller than and centered in the gap between the metal contacts (Fig. 3a).

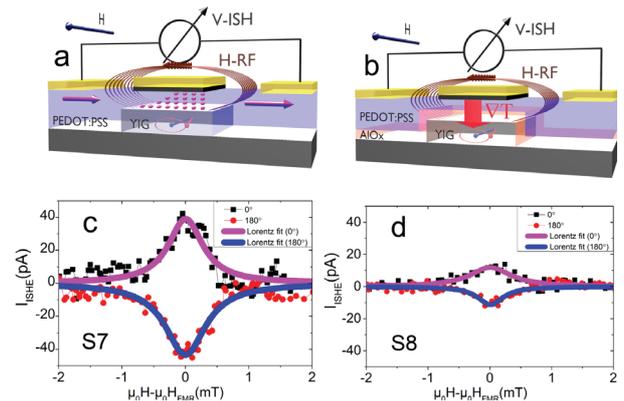


Figure 3: The optimized geometry proposed for ISHE measurements and the associated ISHE for samples S7 and S8.

Using this optimal geometry we were able to extract all artifacts and to quantify the pure ISHE in the polymer confirming the existence of spin-charge conversion in PEDOT:PSS.

[1] H. L. Wang et al., PRL 112, 197201 (2014).
 [2] K. Ando, S, et al., Na. materials 12, 622 (2013).
 [3] O. Wid, et al., Scientific reports 6, 28233 (2016).
 [4] P. Wang, et al., PRL, 120, 047201 (2018).

This work was supported by the SFB762, by the DAAD and by the BMBF-project SINOVA (03SF0342F)

Nasschemische Abscheidung epitaktischer BaTiO₃/CoFe₂O₄-Kompositfilme auf einkristallinen SrTiO₃-Substraten

Norman Quandt¹, Frank Syrowatka², Stefan G. Ebbinghaus¹

¹Institut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle (Saale)

²Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Heinrich-Damerow-Straße 4, 06120 Halle (Saale)

Als Multiferroika werden Materialien bezeichnet, die mindestens zwei ferroische Ordnungen wie Ferrimagnetismus, Ferroelektrizität und Ferroelastizität aufweisen. Durch Kopplung dieser ferroischen Ordnungen ergeben sich vielfältige interessante Anwendungsmöglichkeiten [1]. Insbesondere erlaubt die magnetoelektrische (ME) Kopplung ein Schreiben und Auslesen magnetischer Informationen durch elektrische Felder [2]. Durch die chemische Zusammensetzung der beteiligten Komponenten, ihre Kristallstruktur, sowie die Größe und Güte der oxidischen Grenzfläche lassen sich in heterogenen oxidischen Komposit-Systemen die magnetoelektrischen Kopplungsphänomene beeinflussen.

Die Herstellung epitaktischer Dünnschichten stand dabei im Vordergrund der Arbeit. Das nasschemische Abscheidungsverfahren der Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) erwies sich als schnelle und flexible Methode. Hierbei wurden zehn Einzelschichten BaTiO₃ und fünf Einzelschichten CoFe₂O₄ auf ein orientiertes einkristallines SrTiO₃ Substrat (1×1 cm²) aufgetragen und zur Kristallisation kurzfristig auf 1000 °C erhitzt.

XRD und IR Untersuchungen zeigen die Ausbildung phasenreiner Perowskit- und Ferritschichten. Die BaTiO₃-Schicht ist rund 200 nm dick, während die Dicke der CoFe₂O₄-Schicht rund 150 nm beträgt, wie in Abb. 1 zu erkennen ist. Die Aufnahme zeigt eine scharfe Grenzfläche ohne Hohlräume. Die BaTiO₃-Schicht wächst dabei dicht auf dem Substrat auf; sogar die Bruchkanten des Substrates setzen sich in der BaTiO₃-Schicht fort. Die CoFe₂O₄-Schicht wächst ebenfalls dicht auf der BaTiO₃-Schicht, jedoch weisen die CoFe₂O₄-Partikel eine granuläre Morphologie auf.

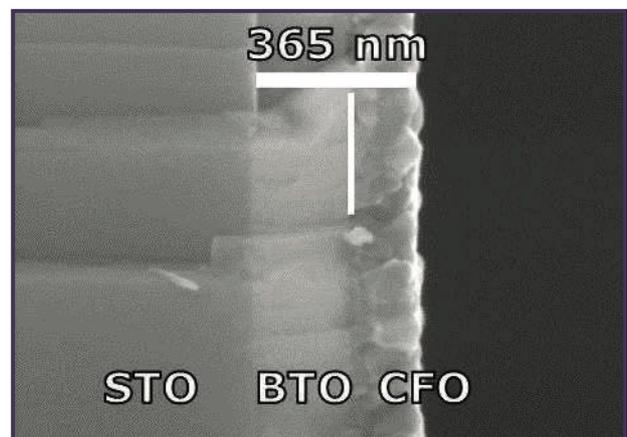


Abb. 1: REM-Querschnittsaufnahme eines BaTiO₃-CoFe₂O₄ Kompositfilms auf einkristallinem SrTiO₃.

Ein wichtiges Maß für die Qualität der Dünnschichten ist die Oberflächenrauigkeit. Diese wurde mittels AFM-Untersuchungen bestimmt, wie in Abb. 2 gezeigt, wobei hellere Bereiche höher liegenden Partikeln entsprechen. Unter Berücksichtigung der fünfzehn einzeln aufgetragenen Schichten ist die Oberflächenrauigkeit R_{rms} mit 8.12 nm vergleichsweise gering.

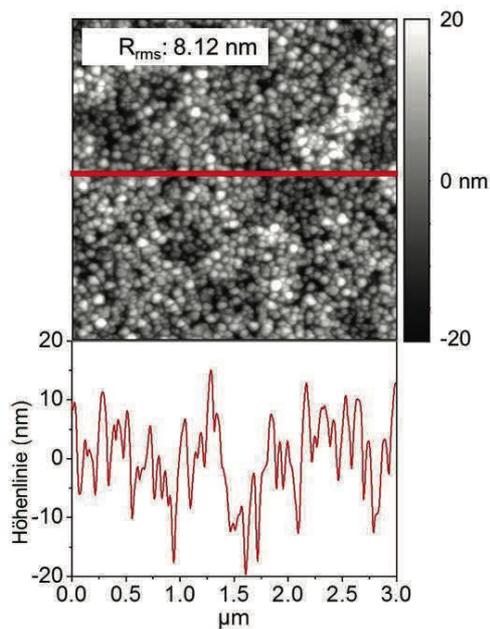


Abb. 2: AFM-Aufnahme des BaTiO₃-CoFe₂O₄ Kompositfilms auf einkristallinem SrTiO₃.

Das Epitaxieverhalten wurde mittels RSM-Untersuchung in Abb. 3 (Reciprocal Space Mapping) näher bestimmt. Sowohl die BaTiO₃- als auch die CoFe₂O₄-Schicht weisen eine [001]-Orientierung auf und wachsen vollrelaxiert auf dem Substrat auf. Eine Bestimmung der Zellparameter ergab für BaTiO₃ und CoFe₂O₄ Werte die denen der Bulkmaterialien entsprechen.

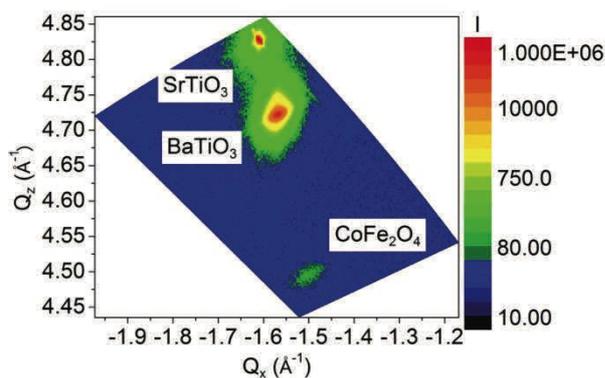


Abb. 3: RSM des Kompositfilms in der Umgebung des $10\bar{3}$ Gitterpunktes von STO.

Die Filme zeigen das für CoFe₂O₄ typische magnetische Verhalten. Derzeit laufen Untersuchungen zu den ferroelektrischen Eigenschaften und der ME-Kopplung.

[1] J.F. Scott: Nat. Mater. **6** (2007) 256.

[2] M. Bibes, A. Barthelemy: Nat. Mater. **7** (2008) 425.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereichs Funktionalität oxidischer Grenzflächen (SFB 762) durchgeführt.

Relevante Veröffentlichungen 2019 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

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, Materials Chemistry and Physics. (2019) 453–459.

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

Alexandros Repanas¹, Gurunath Apte¹, Devaki Kedilaya¹, Yazmin-Angelina Brito-Barrera¹, Frank Heyroth², Frank Syrowatka², Bodo Fuhrmann², Christian Schmelzer³, Anas Mujtaba³, Thomas Groth¹

Biomedical Materials, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

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

³Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems IMWS, Walter-Hülse-Strasse 1, D-06120 Halle (Saale)

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 on the surface of a substrate. Since alginate 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.

This work is aimed to design novel wound dressings with improved biocompatibility and better control of the biological response after deployment of biomaterials or development of wound dressings for non-healing skin ulcers and other applications. Hence, alginate (ALG) and chitosan (CHI) combined with 3 different post-process crosslinking strategies, namely CaCl₂, EDC and Genipin were used. ALG which was previously oxidized was also used in preliminary studies. The different crosslinking treatments were applied in order to improve films' stability and properties in order to be used as wound dressings.^{1,2}

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. The polyelectrolytes were adsorbed for 5min, while each washing step with buffer solution that fol-

lowed every coating step lasted for 2.5min. Four different systems (one without any crosslinking and three crosslinked systems) were build up in order 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 (SEM, Philips ESEM XL30 FEG, Eindhoven, Netherlands) 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 illustrates the surface topography of the terminal ALG layer of the PEM that was not crosslinked. The images show a homogenous surface with a certain surface roughness Figure 2 illustrates the surface topography of the terminal oxidized ALG layer of the PEM that was not crosslinked.

Figure 3 illustrates the layer thickness of the non-crosslinked systems used in the preliminary studies with native and oxidized ALG systems. The figure indicates decrease in the thickness due to oxidation of ALG that can be attributed to oALG lower molecular weight and intrinsic crosslinking of the free aldehyde groups of oALG and the amino groups of CHI.

Figure 4 illustrates the surface topography of a 10-layered CHI-ALG system before crosslinking.

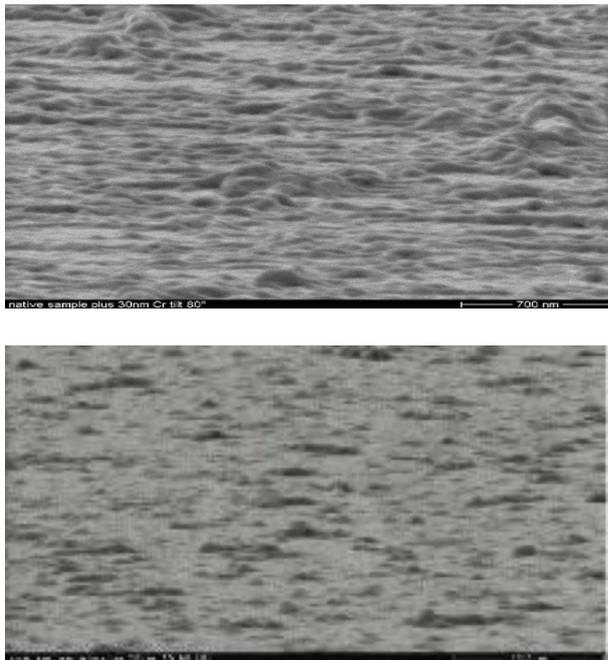


Fig. 1/2: SEM image of the topography of the surface after deposition of a 20nm Cr layer on top of the ALG terminal layer (left) and oALG terminal layer (right), scale: 700nm

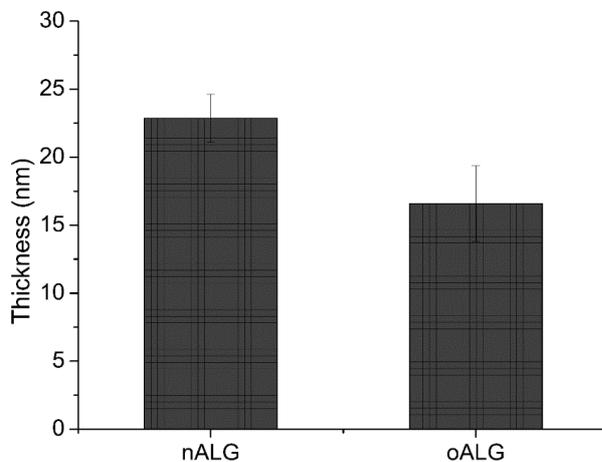


Fig. 3: Layer thickness obtained with ellipsometry for up to 20 layers for the non-crosslinked systems with either ALG (abbreviated nALG) or oxidized ALG (abbreviated oALG) as terminal layer. mean \pm SD, n=10.

Layer deposition is accelerated through time while both polyelectrolytes seem to equally contribute to the growth. Observed results revealed a more intermingling nature of the two components with no strictly separated layers. Further, cell experiments highlighted the fact that CHI-ALG films did not fa-

vor NHDF cell growth and proliferation on top, while no cytotoxic effects were observed. Based on our results, these crosslinked films appear to be appropriate candidates for wound dressings that could additionally facilitate local and controlled release of growth factors and pharmaceuticals for wound healing.

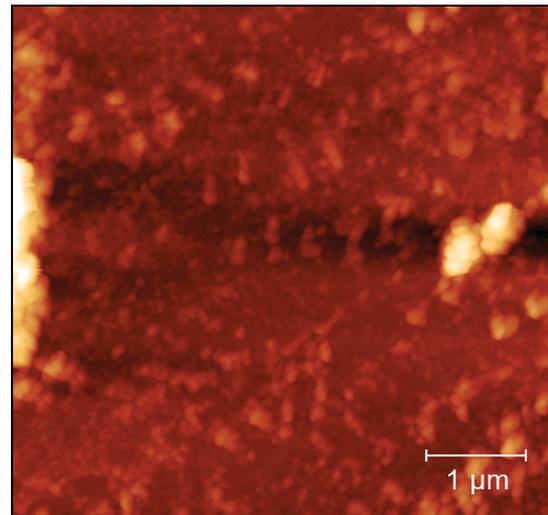


Fig. 4: Surface topography obtained with AFM for 10 CHI-ALG layers, scale: 1 μ m.

[1] Caridade *et al.* *Biomacromolecules* 14, 1653 (2013).

[2] Anouz *et al.* *Macromolecular Bioscience* 18, 1800283 (2018).

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).

Spin mixing conductance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{SrRuO}_3$ trilayers

Tim Richter¹, Christoph Hauser¹, Frank Heyroth², Philip Trempler¹, Philipp Dürrenfeld¹, Georg Schmidt^{1,2}

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

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

We investigated spin pumping and the spin mixing conductance in heterostructures based on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), LaNiO_3 (LNO), and SrRuO_3 (SRO). The layers are deposited by pulsed laser deposition on (001)-oriented SrTiO_3 (STO) substrates. Structural characterization is done by X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The magnetic properties are determined by temperature-dependent SQUID magnetometry and ferromagnetic resonance (FMR) spectroscopy at a temperature of 190 K. Spin pumping is measured below the Curie temperature of LSMO but above the one of SRO. From our results we can infer that the interface between LSMO and LNO has a higher spin conductance than the interface between LSMO and SRO. Although LNO itself does not exhibit any measurable ISHE, the damping for various thicknesses of LNO shows that LNO has a spin diffusion length of only ~ 10 nm which is only five times higher than that of SRO. Due to its high conductivity, however, the spin mixing in LNO can lead to a larger damping induced by spin pumping than a pure SRO layer in contact with the LSMO. This claim is supported by the ISHE measured.

In the emerging field of spintronics, the detection of a pure spin current by conversion to a charge current compatible with standard electronics is one of the key features, besides spin current generation, transport and manipulation. Here, many applications and studies take advantage of the inverse spin-Hall effect (ISHE) which performs the conversion by spin-dependent charge carrier scattering caused by the spin orbit coupling. Apart from standard high spin orbit coupling metals like platinum and gold, also oxide materials like SrRuO_3 have been

shown to generate a measurable effect[1]. In general, incorporating oxides to spintronics offers great potential for applications due to their tremendous variety of properties (e.g. electronic transport, magnetism) that can be tuned by deposition parameters (e.g. stoichiometry, O_2 pressure, strain) and depend on the operation conditions (e.g. temperature, magnetic and electric fields).

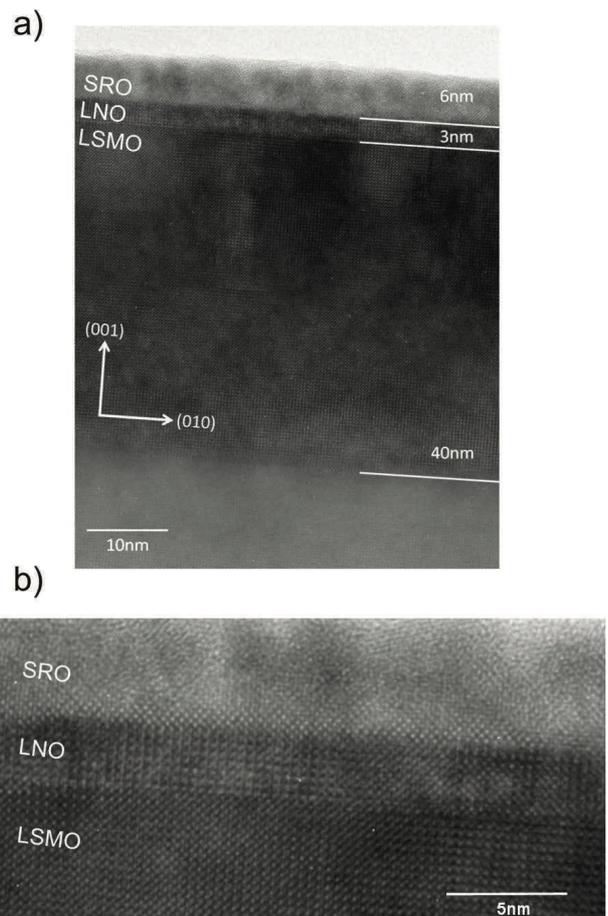


Abb. 1: (a) HRTEM measurement for an LSMO/LNO/SRO trilayer. The interfaces are smooth and

LSMO and LNO appear monocrystalline while for SRO several crystal orientations can be detected.

Furthermore, many oxide materials have commensurate lattice constants with perovskite-like structure that allow for very smooth interfaces in oxide heterostructures and hence lead to well-defined properties at these interfaces.

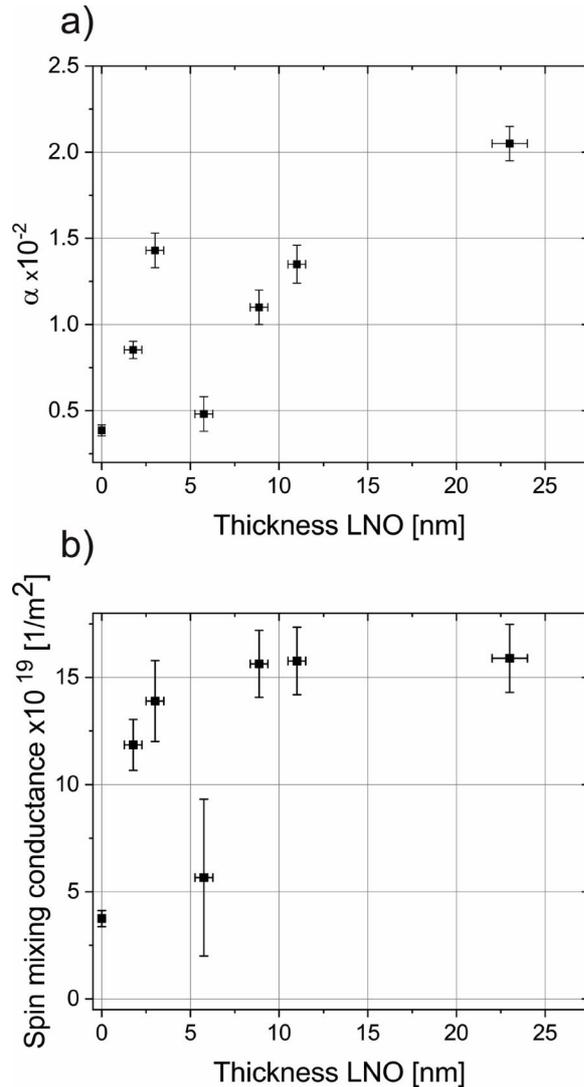


Abb. 2: Damping (a) and effective spin mixing conductance (b) for LSMO/LNO/SRO trilayers.

Here, we investigate spin pumping at low temperatures in LSMO/LNO/SRO heterostructures, where we derive the spin diffusion length for the interlayer LNO, as well as the effective spin mixing conductance for our trilayers.

We have fabricated a number of LSMO/LNO/SRO trilayers and we have investigated the Gilbert damping at a temperature of 190 K which is below the Curie temperature (T_C) of LSMO but well above T_C of SRO. Although SRO is known to have reasonable conductivity and a very small spin diffusion length of ~ 2 nm we find that the insertion of an LNO interlayer increases the damping (Fig. 2a). The increase in damping, however, does not seem to be systematic at first glance. If, however, we use the respective saturation magnetization of the samples to extract the effective spin mixing conductance, we find that there is a systematic increase of the spin mixing conductance with LNO thickness which saturates at approx. 10 nm. This effect can be understood as follows. The coupling through the interface to SRO apparently is relatively low and both respective interfaces (LSMO/SRO or LNO/SRO) exhibit a small spin conductance. The interface between LSMO and LNO, however exhibits a large spin conductance. The LNO on the other hand has a spin diffusion length which is longer than that of SRO by a factor of 5. The higher conductivity of LNO, however, more than compensates this fact and leads to a large spin mixing conductance in the LNO itself. So the spin current is readily transmitted from the LSMO into the LNO but only a small fraction flows further into the SRO, partly because the spins flip already in the LNO layer and partly because the transmission at the LNO/SRO interface is a limiting factor.

[1] M. Wahler et al. Sci. Rep. **6**, 28727 (2016)

This work was funded by the DFG in the SFB762

Spin-Transport mit inselförmiger Zwischenschicht in $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{C}_{60}/\text{Platin}$ -Heterostrukturen

Tim Richter¹, Christoph Hauser¹, Frank Heyroth², Philip Trempler¹, Philipp Dürrenfeld¹, Georg Schmidt^{1,2}

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

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

Wir untersuchen den Einfluss einer Zwischenschicht eines aufgedampften organischen Halbleiters, Buckminster-Fullerene (C_{60}), auf den Spin-Transport vom ferrimagnetischen Isolator Yttrium-Eisen-Granat ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, YIG) in die metallische Spin-Senke Platin (Pt). Wir bestimmen die Gilbert-Dämpfung und die transversale Spannung aufgrund des inversen Spin-Hall-Effekts (ISHE) als Funktion der Menge des abgeschiedenen organischen Halbleiters in der Zwischenschicht. Dabei beobachten wir einen monotonen Abfall der Gilbert-Dämpfung bis auf den Wert einer reinen YIG-Schicht, was für die vollständige Unterdrückung des Spin-Transports spricht. Die ISHE-Spannung fällt zuerst sehr schnell ab, steigt dann aber für mittlere Zwischenschicht-Dicken wieder an, um dann für die größten Zwischenschicht-Dicken auf 0 abzufallen. Dieses nicht-monotone Verhalten können wir dem inselförmigen Wachstum der organischen Halbleiter zuordnen, wodurch keine geschlossene Zwischenschicht entsteht. Unsere Ergebnisse sind nicht begrenzt auf organische Zwischenschichten, sondern haben Gültigkeit für alle Materialien, die in Inseln abgeschieden werden, typischerweise beobachtet bei nicht-gitterangepasstem Wachstum.

Zur Probenherstellung wurden mehrere (19 ± 2) nm dicke YIG-Schichten mittels gepulster Laserdeposition (PLD) und anschließendem Ausheizen bei 900°C unter Sauerstoffatmosphäre gewachsen. Die Proben wurden danach wieder zurück in das UHV-Clustertool eingeschleust und die organischen Zwischenschichten wurden mittels organischer Molekularstrahlepitaxie aufgebracht. Nach einem in-situ-Transfer in die Magnetronsputteranlage des Clusters wurde dort schließlich 13 nm Platin auf jede Probe deponiert.

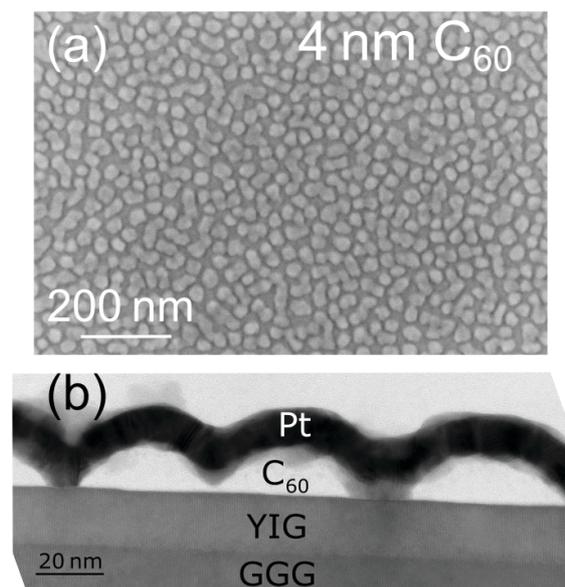


Abb. 1: (a) SEM-Aufnahme einer Heterostruktur mit einer 4 nm C_{60} -Zwischenschicht. (b) HRTEM-Aufnahme einer Heterostruktur mit einer 10 nm C_{60} -Zwischenschicht. Das inselförmige Wachstum der organischen Zwischenschicht ist klar erkennbar.

Abbildung 1(a) zeigt eine Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme (SEM) der Oberfläche der Heterostruktur mit einer nominellen Dicke der C_{60} -Zwischenschicht von 4 nm. Klar zu erkennen ist die Strukturierung der Oberfläche mit inselförmigen Mustern im Abstand von jeweils ca. 30 nm. Die Charakterisierung der Inseln im Querschnitt erfolgt außerdem mit hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie (HRTEM) an vertikalen Lamellen, siehe Abbildung 1(b) für eine nominelle Dicke von 10 nm. Die Inseln haben eine annähernd halbkugelförmige Form, wobei die Grundfläche der einzelnen Inseln mit zunehmender Zwischenschicht-Dicke zunimmt. Dadurch verringert sich die effektive direkte Fläche zwischen YIG und Pt entsprechend.

Bei ferromagnetischer Resonanz (FMR) wird ein Spin-Strom vom YIG ins Platin gepumpt [1,2]. Dieser Spin-Strom führt über den inversen Spin-Hall-Effekt (ISHE) zu einer elektrischen Spannung im Platin, welche senkrecht zum angelegten magnetischen Feld in der Ebene auftritt. Die ISHE-Spannung wird in unseren Proben bei FMR-Anregung durch einen koplanaren Wellenleiter mittels eines Nanovoltmeters gemessen.

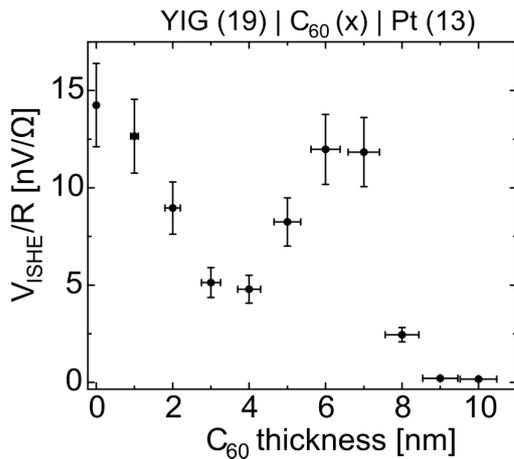


Abb. 2: ISHE als Funktion der Zwischenschicht-Dicke.

Abbildung 2 zeigt den Verlauf der gemessenen Spannung als Funktion der nominellen C_{60} -Dicke. Bis zu 4 nm sinkt die ISHE-Spannung, steigt dann bis zu einer Dicke von 7 nm und fällt schließlich ab einer C_{60} -Dicke von 9 nm auf 0. Aufgrund des verhältnismäßig hohen Widerstands im organischen Halbleiter, können wir einen signifikanten Spin-Transport durch die C_{60} -Inseln vernachlässigen. Jedoch spiegelt der Verlauf der ISHE-Spannung die monoton wachsende Inselbedeckung der YIG-Oberfläche nicht wider.

Zur weiteren Untersuchung wurden ferromagnetische Resonanz-Absorptionskurven an den Proben aufgenommen. Hierbei zeigt sich eine Verringerung der Gilbert-Dämpfung [Abbildung 3(a)] und der Absorptions-Linienbreite [Abbildung 3(b)] mit zunehmender Zwischenschicht, was mit der Abnahme der Verluste durch den geringeren Spin-Strom zusammenhängt. Auf der anderen Seite reagiert die magnetische Schicht durch die Abnahme der Dämpfung bei gleichbleibender Anregung mit einer erhöhten Präzession. Ein größerer magnetischer Präzessionswinkel verursacht jedoch einen erhöhten Spin-

Transport und kann im Umkehrschluss zu einer größeren auftretenden ISHE-Spannung führen. Eine Gewichtung der ISHE-Spannung mit der quadrierten Linienbreite [Abbildung 3(c)] führt zu einem Verlauf, der die reine Abnahme der ISHE-Spannung mit der zunehmenden Inselbedeckung wiedergibt.

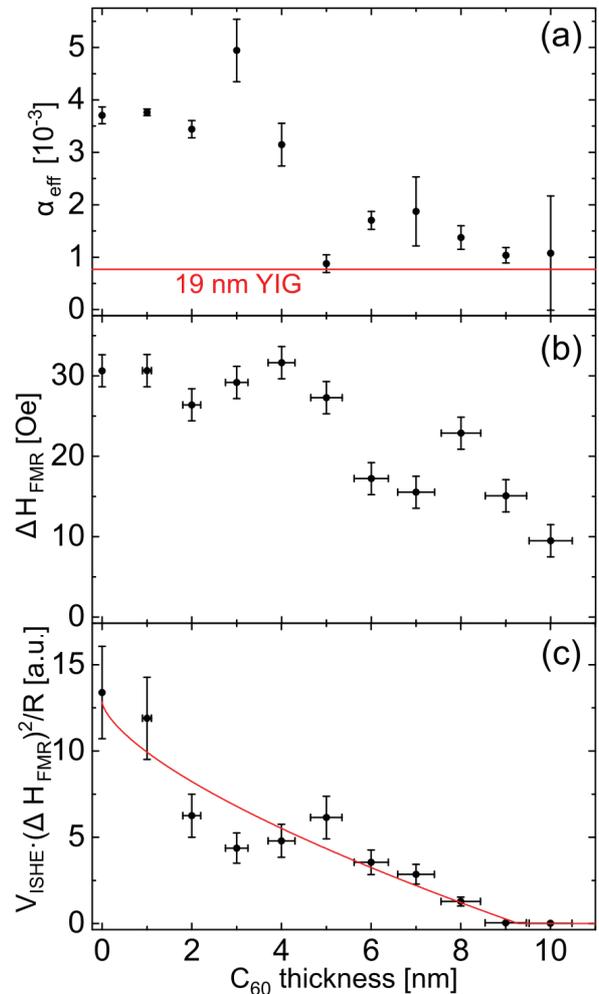


Abb. 3: (a) Gilbert-Dämpfung und (b) FMR-Linienbreite als Funktion der Zwischenschicht-Dicke. (c) Normierung der ISHE-Spannung mit der quadrierten Linienbreite.

[1] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. W. Bauer, Phys. Rev. Lett. **88**, 117601 (2002)

[2] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. W. Bauer, Phys. Rev. B **66**, 224403 (2002)

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des SFB 762 „Funktionalität oxidischer Grenzflächen“ durchgeführt.

Luminescence Enhancement by Collective Mie-Resonances

V. Rutckaia¹, F. Heyroth², A. Novikov³, M. Shaleev³, M. Petrov^{4,5}, J. Schilling¹

¹ Centre for Innovation Competence SiLi-nano, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Germany

² Interdisciplinary Center of Material Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Germany

³ Institute for Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences (IPM RAS), Russia

⁴ Department of Nanophotonics and Metamaterials, ITMO University, Russia

⁵ Department of Physics and Mathematics, University of Eastern Finland, Finland

Embedding Ge-quantum dot emitters in Mie resonators leads to an enhancement of luminescence efficiency due to the Purcell effect. To increase this effect, collective Mie resonances in extended Mie-resonator chains are investigated leading to a partial cancellation of radiation losses and experimentally observed Q-factors of up to 500. The corresponding modes and their field localization are theoretically analysed and traced back to a combination of individual oscillating dipoles.

Dielectric Mie resonators gained a lot of interest recently together with dielectric Metasurfaces as they allow resonant field enhancement in a relatively small mode volume and avoid the ohmic losses of plasmonic resonators. Furthermore, the field distribution of the resonator modes usually concentrates inside the resonator so that light emitters, which are placed inside the Mie-resonators can couple effectively to the Mie-modes. The corresponding enhancement of spontaneous emission (Purcell effect) for Ge-quantum dots embedded in single cylindrical silicon Mie-resonators could already be demonstrated. Although the mode volume of these single resonators is rather small, the Q-factor of the single disc Mie-resonances is small as well, as they act as efficient scatterers exhibiting large radiation losses. The overall Purcell factor, which is determined by the ratio of the Q-factor of the resonance and the volume of the resonator is therefore still to small values on the order of 1.5 to 2. The aim was therefore to increase the Q-factor using extended Mie resonator chains which exhibit collective Mie-resonances.

To study the luminescence enhancement in such Mie resonator chains we employed Ge(Si) quantum dots which are grown via molecular beam epitaxy (MBE) on SOI-substrates. Subsequently Mie resonator chains consisting of different numbers of linear periodically arranged cylindrical Mie-resonators with a fixed height of 500nm and an individual diameter of 300nm were created by electron beam lithography and reactive ion etching. In this way silicon Mie-resonators were formed on silicon oxide pedestals

containing 5 layers of Ge(Si) quantum dots. The number of individual Mie resonators per chain was varied from 3 (trimer) to 11 (11-mer). The Mie resonator chains were arranged as independent resonators as well as in irregular arrays facilitating the spectroscopic investigation on single chains as well as on a whole ensemble for better signal to noise ratio [Fig. 1].

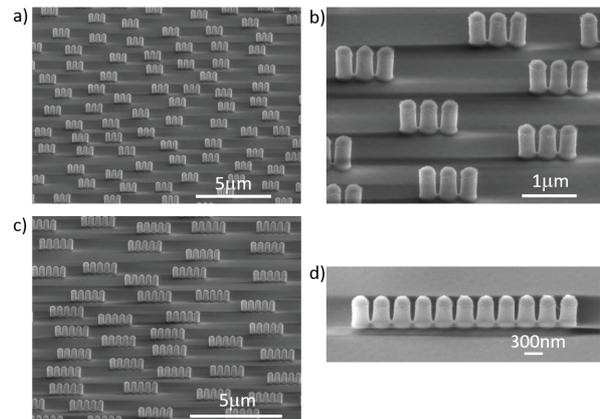


Fig. 1: SEM images of Silicon Mie resonator chains consisting of 3, 5 and 11 cylinders: a) overview of an irregular arrangement of trimers, b) detail of trimers, c) overview of 5-mers, d) detail of 11-mer

Photoluminescence measurements were performed on several single chains and exhibited luminescence enhancement at 3 clearly distinct collective Mie resonances around the wavelengths of 1200nm, 1250nm and 1300nm. Deducting the background radiation and performing a peak analysis reveals a clear sharpening of the resonances with rising number of individual resonators corresponding to an increase in Q-factor (Fig. 2). As an example the trend of the Q-factor for the resonance peak at 1284nm wavelength is shown in the inset of Fig. 2 culminating at $Q \approx 500$ for the longest investigated Mie chain of an 11-mer. To elucidate the physical reason for this increase of the Q-factor the mode solver of the finite element simulation program COMSOL was used. Due to the extended size of the

resonators a large number of resonances were found in the respective spectral range, however tracing the Q-factor from trimer to 11-mer several families of modes could be identified, which showed the observed experimental behaviour of increasing Q-factor. Evaluating the electric and magnetic field distribution of the calculated modes their multipole character could be elucidated.

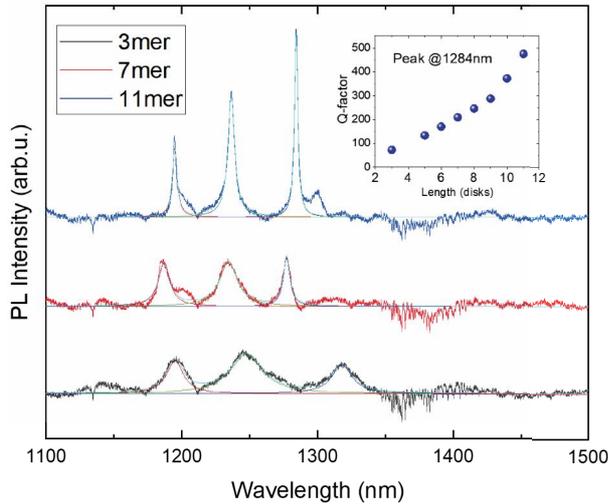


Fig. 2: Photoluminescence spectra (background already deducted) showing luminescence peaks at the collective Mie-resonances. Inset: Increase of Q-factor with rising number of discs / cylinders.

From this we conclude that the high – Q peak at 1284nm corresponds to a collective magnetic dipole mode, where the magnetic dipoles of neighbouring cylinders aligned along the chain oscillate in anti-phase. Similarly the peak around 1200nm can be attributed to a collective mode with anti-phase oscillation of neighbouring electric dipoles. This polarisation pattern hints also to the physical reason of the observed Q-factor increase: The antiphase oscillation of neighbouring dipoles results in a partial cancellation of the far fields radiated from each cylinder leading to an overall reduction of far field radiation losses. Since ohmic losses do not exist in these structures the reduction in radiation losses manifests itself directly in an increase of the Q-factor.

The extension of the Mie resonators by arranging more cylinders / discs in a periodic chain can be seen as a “bottom up approach” to a photonic crystal. The described high-Q-resonances then correspond to the band edge modes in such a 1D photonic crystal chain with a k-vector at the boundary of the Brillouin-zone. The theoretically calculated resonant modes with lower Q-factor belonging

to the same mode family then correspond to modes of the same band showing the same magnetic/electric dipole orientation but differing in the relative phase between neighbouring dipoles.

In the future the choice of different resonator arrangements or the variation of the geometry of individual resonators might lead to an additional push in Q-factor values similar as it was observed for photonic crystal cavities.

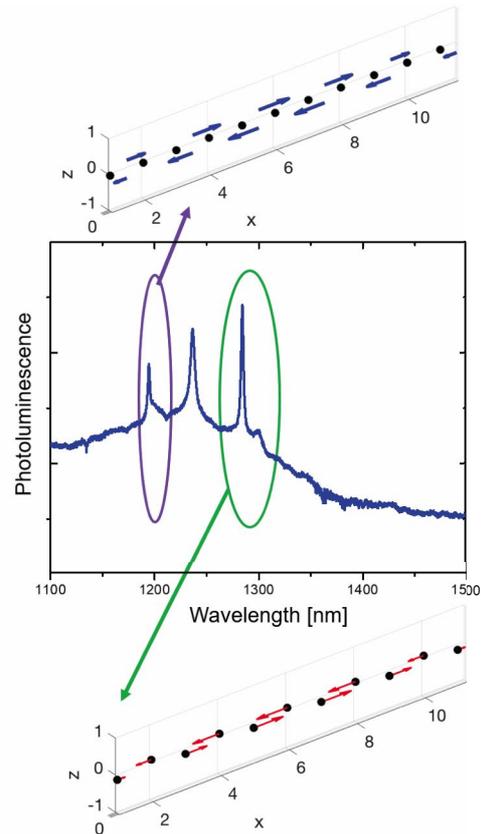


Fig. 3: Attribution of experimentally observed resonances to multipole patterns of corresponding collective Mie-resonances. For the peak at 1284nm the local magnetic dipoles (red arrows) oscillate in antiphase, while for the peak at 1200nm the electric dipoles (blue arrows) show a similar behaviour.

This research was funded partly by the BMBF within the ZIK initiative (Project No. 03Z2HN12) and EFRE-project ZS/2016/04/78121. M.P. acknowledges support from Academy of Finland (Grant 310753), Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Minobrnauka) (2.2267.2017/4.6) the Russian Foundation for Basic Research (16-32-60167, 16-02-00684) and the DAAD. A.N. and M.S. acknowledge the Russian Foundation for Basic Research (15-02-05272).

Perfect periodically ordered porous alumina templates

D. Naumann¹, B. Fuhrmann², M. Below¹, J. Schilling¹

¹ Institut für Physik, Fachgruppe "Nichtlinear Nanophotonik", Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Germany

² Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Germany

Interference lithography is used to define a perfect periodic hexagonal hole pattern. This is transferred in alumina applying reactive ion etching and electrochemical anodization leading to large scale perfect hexagonal nanopore arrays. Due to the enforced periodicity the homogeneity of the individual pore sizes is strongly increased resulting in a highly regular template for nanowire fabrication.

Nanoporous alumina gained a lot of interest in the recent decade as a template for the fabrication of a large variety of nanowires, -rods and -tubes. It can be easily and cheaply prepared by anodic electrochemical etching of aluminium.

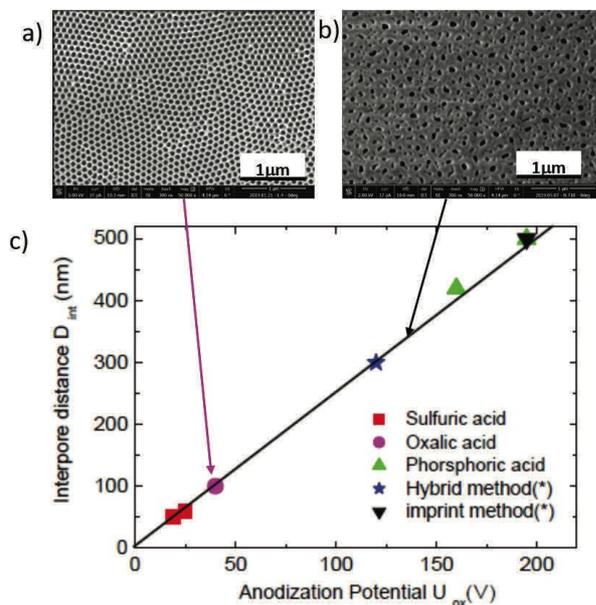


Fig. 1: Nanoporous alumina structures: a) nanopore array fabricated at 40V in oxalic acid exhibiting a self-ordered structure with domain sizes of a few microns b) irregular pore ensemble fabricated at 120V in phosphoric acid c) linear relationship between anodization potential and inter-pore distance. Markers represent parameters at which self ordering of occurs

Immersing aluminium in an acid and applying a positive electric potential to the aluminium with respect to a counter electrode first leads to the formation of a thin layer of aluminium oxide before the aluminium oxide is etched away by the acid preferentially at some weak spots resulting in small pores. These pores deepen subsequently by continuing oxidation of the aluminium at the pore bottom and subsequent removal of this oxide by the chemical attack of the acid. In this way the aluminium is transformed into an aluminium oxide matrix, which is pervaded by a dense ensemble of pores. Depending on the applied voltage the size and pore distance varies widely (Fig. 1a, b) and a linear relationship between the anodization voltage and the resulting inter-pore distance can be observed (Fig. 1c).

Usually the arrangement of the pores is irregular and is only dominated by the nearest neighbour distance (Fig. 1b). However at specific voltages and for specific acids a self-ordering phenomenon is observed leading to the formation of almost perfectly hexagonally ordered domains. At boundaries, where two domains meet, this ordering is disturbed and still some smaller pores or spots without a pore develop. For many applications, where the focus is on the fabrication of many individual nanorods by filling the pores with a different material and subsequent removal of the alumina matrix, the self ordering regime is already sufficient. However for optical applications where a nanowire array within the matrix represents a metamaterial the scattering from the irregular domain boundaries still leads to undesired losses. To avoid them a perfect ordering of nanopores with completely uniform diameter would be preferred.

In order to achieve this, a pre-structuring of the aluminium substrate before the electrochemical etch process is applied. For this a three-beam interference lithography is used to create a 2D hexagonal intensity pattern in a photoresist. After development of the resist a hexagonal hole pattern remains in the resist at the positions, where the intensity maxima were positioned during exposure. The three-beam interference is realised using a 266nm cw-laser and a double Lloyds mirror setup. Here the broad laser beam hits into the three sided corner between the

sample and 2 mirrors. One section of the beam exposes the sample directly while the other two sections of the beam are first reflected at the two mirrors and are then incident on the sample at different angles. By rotating the Lloyds mirror setup different incidence angles and with this different periods of the hexagonal interference pattern on the sample can be realised. Overall interference lithography is ideally suited to create large areas (several cm^2) of strictly periodic nanostructures like gratings and periodic hole or disc arrays in a few minutes.

After the fabrication of the periodic hole pattern in the resist a reactive ion etch process using BCl_3 is applied to etch a pit at each hole in the subjacent aluminium substrate. After chemical removal of the resist the already described electrochemical etch process is used to etch a pore at each single pit. This can be achieved by adjusting the anodization voltage in such a way, that the natural occurring pore distance of the electrochemical process is aligned to the predefined hole period. As an example a predefined hexagonal pit pattern with a period of 300nm was created. Performing a subsequent electrochemical etching in phosphoric acid at an anodization voltage of 120V the desired strictly periodic nanopore pattern was obtained [Fig. 2].

perfectly kept along the whole pore length. The pores are round and exhibit a highly uniform pore diameter of around 90nm from top to bottom resulting in a porosity of around 9%.

In principle the described fabrication route allows the creation of nanopore arrays with a large variety of periods. Larger periods up to about 500nm seem feasible since electrochemical etching of aluminium at up to 200V is regularly performed (see Fig. 1). Deeper pores of ten and more microns are also possible. The lower limit of the pore period produced by this pre-structuring method lies around 220nm and is mainly determined by the wavelength of the laser light for the interference lithography.

For future use as templates for highly uniform hyperbolic metamaterials however, even smaller pore distances are desired. Therefore research is currently focusing on a reduction of the pore period at the etch step. In this case the pre-structured pits not only act as direct starting points for pores but also as a guiding pattern for other new pores nucleating in between at reduced voltages.

This research was funded by the German Science Foundation (DFG) as part of the project RE 3012/2 "Silber-Nanodraht-Hyperlinsen".

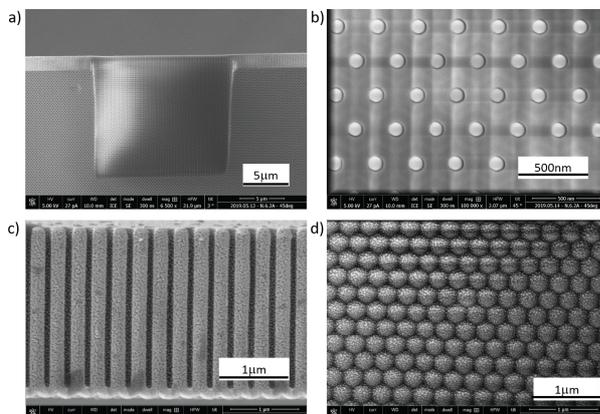


Fig. 2: Perfectly ordered nanoporous alumina fabricated at 120V in phosphoric acid using a prestructured hole pattern defined by interference lithography a) overview showing a wedge shaped facet for investigation of pore ordering in different depths b) perfect pore ordering at the top c) side view revealing straight pores of constant diameter d) bottom view demonstrating the perfect hexagonal alignment of pores at pore ends

Fig. 2c shows a cross section of the resulting structure which exhibits perfect straight $2,5\mu\text{m}$ long pores. Top and bottom views as well as a prepared wedge shaped facet reveal, that the hexagonal pattern is

Gedruckte Kondensatoren

Robert Schlegel², Till Mälzer^{1,2}, Frank Apsel², Hartmut S. Leipner¹

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

²enspring GmbH, Weinbergweg 23, 06120 Halle.

Durch die Herstellung dünner Dielektrika mittels Drucktechniken wie z. B. Siebdruck oder ähnlichen Verfahren sowie deren Kontaktierung können flexible und großflächige Kondensatoren zur effizienten Energiespeicherung preisgünstig hergestellt werden.

Die Herstellung von kontaktierbaren Dielektrikumschichten aus Polymeren bzw. Polymerkombinationen (Polymermischungen, Multipolymere) erfolgt mit unterschiedlichen Lösungsmitteln unter einfachen Umgebungsbedingungen wobei diese zu Dispersionen verarbeitet werden.

Derartige Dispersionen werden mit verschiedenen keramischen Nanopartikeln, wie TiO_2 , dotiert um deren elektrische Eigenschaften mit dem Ziel der Erreichung optimaler Speichereigenschaften zu beeinflussen. Das Einbringen der Dotierungsmaterialien wird mittels mechanischer Verfahren (Mahlprozesse) durchgeführt.



Abb. 1: Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme (20x) eines gedruckten Kondensatormaterials, am Rand der Beschichtung

Die eigentliche Schichtbildung erfolgt durch Drucktechniken (Siebdruck, Flexodruck, o. ä.) welche die Herstellung gleichmäßiger dünner Schichten mit hohen Geschwindigkeiten sowie anschließender Trocknung und Verfestigung der Dielektrikumschichten umfasst. Damit werden eine hohe Produktivität und gleichzeitig eine preisgünstige Kondensatorherstellung ermöglicht.

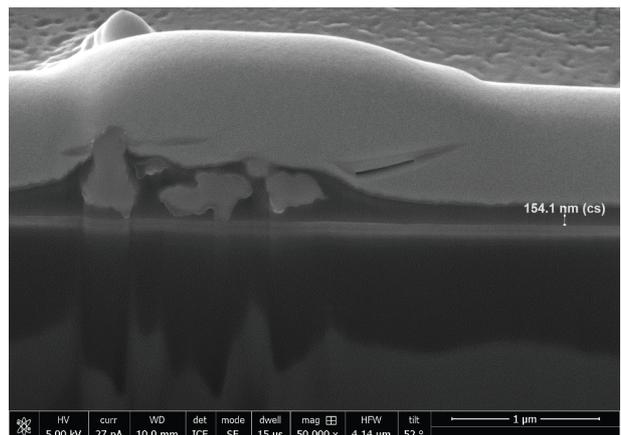


Abb. 2: REM Aufnahme eines mittels FIB hergestellten Querschnitts der gedruckten Kondensatorfolie

Mittels Licht- und Elektronenmikroskopie kann die Verteilung der Mikro- und Nanopartikel analysiert werden, siehe Abb. 1 und 2. Die FIB Präparation ermöglicht zudem die Dickenbestimmung der Folien. Diese sind maßgeblich für die Kondensatoreigenschaften verantwortlich.

Durch die Verringerung der Foliendicken, im Vergleich zu konventionellen Kondensatorfolien ($<3 \mu\text{m}$) und die Einbringung von dielektrischen Keramiken, kann die Kapazität C der Folien bis zu 1000-fach erhöht werden.

„InZell“ Intelligente Feststoffzelle

Robert Schlegel², Till Mälzer^{1,2}, Frank Apsel², Lena Kuske¹, Frank Heyroth¹, Bodo Fuhrmann², Hartmut S. Leipner¹

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

²enspring GmbH, Weinbergweg 23, 06120 Halle.

Ein Aspekt der Energiewende stellt die effiziente Speicherung von elektrischem Strom dar. Dazu können Li-Ionen-Akkumulatoren zum Einsatz kommen. Eine Weiterentwicklung dieser stellen die Festkörperakkumulatoren dar. im Rahmen des Projekts „INZELL – Intelligente Feststoffzelle“ arbeiten das IZM und die enspring GmbH zusammen.

Ein Meilenstein des Vorhabens INZELL, der Bau eines Prototypens einer Zelle eines Festkörperakkumulators, ist in Abb. 1 zu sehen. Im nächsten Schritt erfolgt die vollständige Analyse des Aufbaus und der Zwischenschichten. Ziel ist es die Entwicklungskapazität am Standort Halle aufzubauen und den Akkumulator bis 2030 zur Marktreife zu bringen und hier zu fertigen. Das Besondere an dem Projekt gegenüber konkurrierenden Vorhaben zu Festkörperakkumulatoren ist die ganzheitliche Betrachtung des Akkumulators und die Integration der Sensorik.

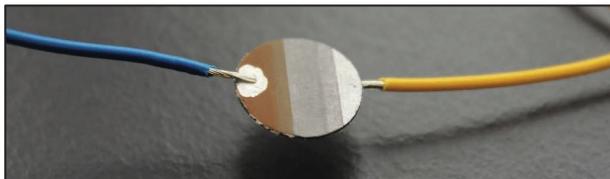


Abb. 1: Aufbau einer Sekundärzelle aus drei Schichten aufgetragen auf Graphit: Kathode, Elektrolyt, Anode (von rechts nach links)

Zum einen haben steht die Untersuchung der Zellchemie als auch Entwicklung der Hard- und Software für die Entwicklung eines BMS (Battery management system) im Focus. Dabei werden relevante Sensordaten für die elektronische Schaltung ausgewertet. Zum anderen können mit dem Magnetfeldsensor der DENKweit

GmbH kontaktlos frühzeitig Defekte auf Zellebene erkannt werden.



Abb. 2: Gehäuse für ein Batteriemodul aus Aluminium-gefülltem PLA

Außerdem werden mittels des 3D-Drucks wärmeleitfähige Gehäuse gefertigt, die ein Überhitzen verhindern, siehe Abb. 2. Durch diese Maßnahmen können Akkumulatoren zukünftig sicher betrieben und in diverse Systeme integriert werden.

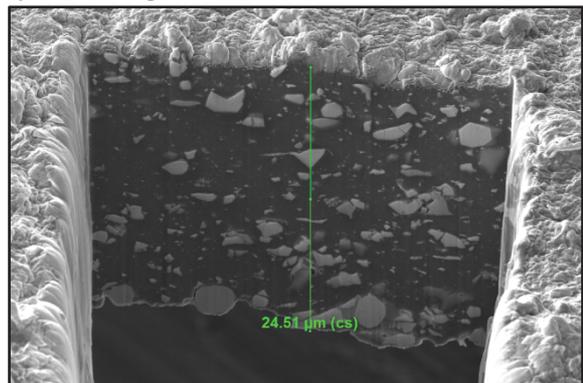


Abb.3: Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme einer Elektrolytschicht mit Lithiumkeramik-Partikeln

Die zum Stoffsystem kompatiblen Materialien für Anode, Kathode und Elektrolyt werden nicht nur auf grundlegende chemische Kompatibilität untersucht, sondern auch der Einfluss der Wechselwirkung unterrei-

einander auf die Eigenschaften der Energie-, Leistungsdichte und Lebensdauer der Feststoffzelle analysiert. Aufgrund der Expertise und der Ausstattung übernehmen die Mitarbeiter des IMZ die Aufgabe der Analyse der Materialien, insbesondere die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Zwischenschichten der Einzelkomponenten in den Zellen und deren Untersuchung der elektrischen Eigenschaften. Eine exemplarische Abbildung einer Elektrolytschicht ist in Abb. 3 zu sehen.

Neben der Integration der Sensorik wird sich in dem Projekt neben dem Bau des Funktionsmusters zusätzlich auf die Synthese der Komponenten und deren Schichtauftragung spezialisiert. Zur Herstellung wird eine eigens entwickelte Linearbeschichtungsmaschine verwendet, siehe Abb. 4. Diese Maschine ermöglicht die Herstellung von Folien der Einzelschichten der Akkumulatoren. Außerdem eröffnet sie bauartbedingt die Möglichkeit der Skalierung um zukünftig im industriellen Maßstab produzieren zu können.

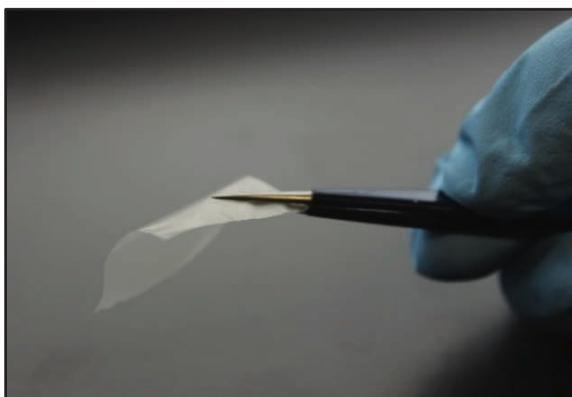


Abb. 4: Linearbeschichtungsmaschine (oben) und damit hergestellte Elektrolytfolie (unten)

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojekts „Inzell“- durchgeführt. Partner sind die enspring GmbH und das Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften / Martin Luther Universität Halle-Wittenberg.

Gefördert durch:



SACHSEN-ANHALT



EUROPÄISCHE UNION

EFRE

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

Producing RCA cleaned charge carrier lifetime test structures for wet chemical process analysis

Anika Weihrauch¹

¹Hanwha Q CELLS GmbH, 06766 Bitterfeld-Wolfen

For fundamental studies of wet chemical processes in R&D environment or in solar cell production charge carrier lifetime test structures are used as well as solar cell structures. The advantage of a lifetime structure is to have a direct result from the passivated surface after wet chemical processes without metallization influence.

For producing lifetime test structures process steps from solar cell production are used. P-type Cz-Si wafers get a pre-clean and a saw damage etch with potassium hydroxide (KOH) followed by cleaning with fluoric acid (HF) and hydrochloric acid (HCl) from metal ions and alkali ions. Afterwards the n-emitter is grown with phosphorochloride (POCl_3). The test structure is now n^+ -doped on both sides. The resulting phosphorous glass (PSG) is removed on both sides with HF and the emitter is removed with a mixture from HF and nitric acid (HNO_3). The lifetime sample itself now has a higher bulk lifetime due to gettering during the n-emitter diffusion process. All process steps correspond to industrial solar cell production.

Before using the samples as wet chemical process control the wafer surface has to be cleaned from the last wet chemical step with a standard RCA clean [1] consisting of standard clean 1 (SC1) with ammonium hydroxide (NH_4OH) and hydrogen peroxide (H_2O_2) and standard clean 2 (SC2) with hydrochloric acid (HCl) and hydrogen peroxide (H_2O_2). Both cleaning steps are followed by a HF dip. For this RCA clean Hanwha Q Cells (HQC) uses the clean room facilities of the Interdisciplinary Center of Materials Science (CMAT). A clean room lab wet bench (WB) is provided with according bath possibilities as well as fine rinsers and nitrogen spin dryers.

For the RCA process all chemicals used are VLSI quality in standard concentration and temperature

[1]. After cleaning the surface from particles, organic residues and inorganic residues the test structures can be used for process analysis. Application examples are track analysis in inline wet benches, tool performance analysis over bath lifetime or analysis of comparable bathes in one batch tool.

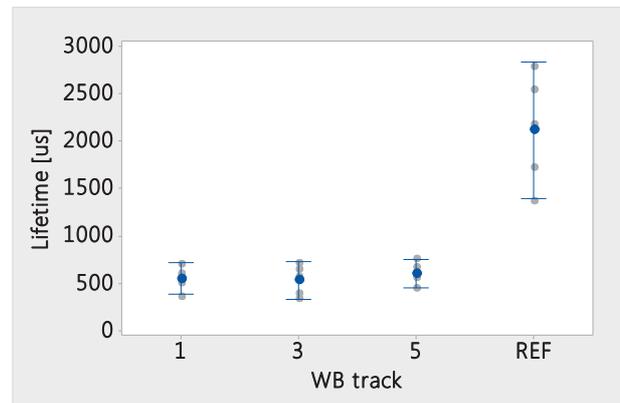


Fig. 1: WB used for isotexture of as-cut mc-Si wafers: comparison of different inline WB tracks.

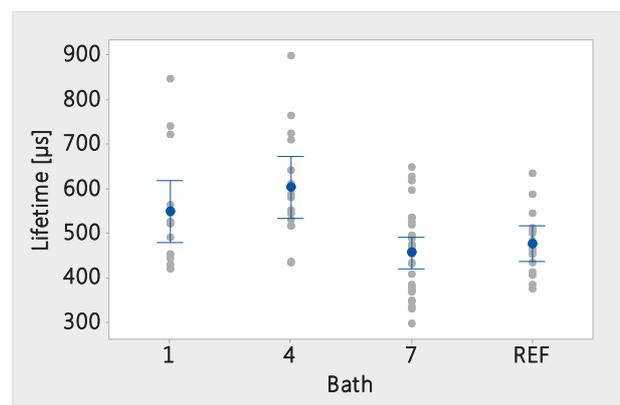


Fig. 2: Batch WB used for BSG and PSG removal: comparison of different bathes in one wet bench.

For analysis the lifetime test structures, after RCA clean and corresponding wet bench process, are

passivated symmetrically with a dielectric passivation stack of Al_2O_3 and $\text{SiN}_x\text{:H}$ by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (MW-PECVD). All wafer surfaces in one experiment are always passivated with the same stack in the same tool. As reference one batch is used which is not undergoing the wet chemical test process but being processed directly after RCA to PECVD.

The passivating effect via field effect due to the negative charges from Al_2O_3 and the chemical passivation of dangling bonds is reached if the test structures are annealed between 400 and 500°C or fired in a firing furnace used in solar cell production for contact formation.

The carrier lifetime measurement is done with a QSSPC (Quasi Steady State Photoconductance) measurement system. Effective lifetime τ_{eff} of excess minority charge carriers is measured and can give a conclusion of recombination in the bulk of the silicon material and the surface cleanliness.

For solar cell manufacturing or process improvement using QSSPC measurement of lifetime structures is a fast way without undergoing the whole cell production process to compare different processes.

Figure 1 shows different tracks of one wet bench used for texturing as-cut mc-Si in contrast to the passivation reference without wet bench process after RCA clean. .

For a single tool it is possible to compare different baths or modules, see figure 2. Here a batch wet bench with several HF bathes was analyzed resulting in a HCl clean of the baths. Bath 4 with the highest lifetime of around 600 μs is sometimes used as a HF/HCl cleaning bath. Assuming HCl cleans metal contamination in the bath also the other bathes were cleaned.

[1] W. Kern, D. A. Poutinen, RCA Rev. 31:187 (1970)

Publikationen des IZM/CMAT

Referierte Zeitschriften/Sammelbände

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

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. 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, 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.

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

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

J. Kong, B. Wei, T. Groth, Z. Chen, L. Li, D. He, R. Huang, J. Chu, M. Zhao:

Biomimetic 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

- 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.
- 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.
- 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 Ge(Si) quantum dots.
SPIE Nanosci. Eng. **10721** (2018). DOI 10.1117/12.2320056
- 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.
- 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.
- 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

- Ahmed G. A. A. Elsherif:
Study of the pore systems of metal-organic frameworks, mesoporous silica, and low-k dielectric layers by means of positron annihilation spectroscopy.
Dissertation (2018)
- Arrigo Facchini:
Laser interference lithography technique for back-contact microstructuring of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}$ solar cells.
Masterarbeit (2018)

Paul Nosenko:

Untersuchung von Al–Sn-Legierungen unter Abschrecken zu tiefen Temperaturen und anschließendes Ausheilen der eingeschreckten Leerstellen.

Bachelorarbeit (2018)

Antonia Rieche:

Untersuchungen zur schädigenden Wirkung von Licht an anorganischen Pigmenten.

Bachelorarbeit (2018)

Vorträge/Tagungsbeiträge

C. Feneis:

Exemplarische Untersuchungen zur schädigenden Wirkung von Licht an Baudenkmalen am Beispiel der historischen Wandteppichmalerei der Schlosskirche Wittenberg.

16. Nachwuchswissenschaftlerkonferenz Berlin 2018.

R. Krause-Rehberg:

Material Science using Positron Annihilation.

Eingeladener Vortrag, PTB Braunschweig

R. Krause-Rehberg, A. Wagner

Positron annihilation studies using the superconducting electron LINAC ELBE @ HZDR.

Talk at third Trombay positron meeting on Positrons in materials, medicine and industry (POSITRON-2018) Mumbai 2018.

H. S. Leipner:

Materials for renewable energies.

ETS meeting Halle 2018.

H. S. Leipner:

Beam injection methods for ceramic composite materials.

BIAMS conference Seol 2018.

H. S. Leipner:

Indentation-induced defects in GaN.

Extended defects in semiconductors Thessaloniki 2018.

T. Mälzer:

Investigation of electrical conductivity and dielectric properties in ceramic–polymer composite films.

DPG-Tagung Berlin 2018.

S. Wickert:

Morphologischer Einfluss von BaTiO₃ Partikeln auf die Leitfähigkeit und Speicherzeit von Oxid–Polymer-Filmkondensatoren.

DPG-Tagung Berlin 2018.

Mitveranstalter von Tagungen

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.