



.: Nanotechnikum Weinberg :.

Interdisziplinäres Zentrum
für Materialwissenschaften

Jahresbericht 2014



Martin-Luther-Universität
Halle–Wittenberg

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

🌐 www.cmat.uni-halle.de
💻 info@cmat.uni-halle.de
☎ 0345-55 25 471

Redaktion: H. S. Leipner
© All rights reserved CMAT Halle 2015

Grußwort

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

Georg Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	6
Personal des IZM	8
Drittmittelfinzen	9
Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg	11
Ausgewählte Forschungsergebnisse	17
Periodische 2D-Gitter aus Al-Nanopartikeln für plasmonische Anwendungen	19
Particle plasmon coupling in nanoantenna arrays	21
Enhancement of luminescence in the near IR due to photonic crystal microresonators	23
Barriere zwischen Quantenpunkten und Quantentopf in InGaAs-Tunnelinjektionsbauelementen	25
Strukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtsolarzellen	27
Strukturelle Untersuchungen an Silizium-Nanopartikeln eingebettet in amorphem Aluminiumoxid	29
Untersuchung der optoelektrischen Eigenschaften von plasmatexturiertem Silizium	31
Verminderung von Versetzungsclustern bei der Herstellung von multikristallinem Silicium	33
Versetzungsaktivität und Rissbildung in III–V-Verbindungshalbleitern	35
Effect of crystallography on the extent of deformation in GaN single crystals	37
Aperiodic SiSn/Si(001) Superlattices for Thermoelectric Applications	39
Saphir/Silizium-Hybriddünnschichten hoher thermoel-ektrischer Güte	41
Nanokomposit-Superkondensatoren der nächsten Generation	45
Herstellung und Charakterisierung von Festkörperdünnschichtbatterien	47
Untersuchungen an multiferroischen Kompositen	49
Ellipsometry of nanofilms consisting of thiolated chitosan and thiolated chondroitin sulfate	53
Zelladhäsion durch nanostrukturierte Oberflächen erzeugt mittels Laserinterferenzlithographie	55
Improved stability and cell response by intrinsic cross-linking of multilayers	57
Exponentielles Wachstum von Multischichten aus Poly-L-lysin (PLL) und Hyaluronsäure (HA)	59
Characterization of micro/-nanocapsules for self-healing composite materials	61
Elektrokatalytische Methanol-Oxidation an hierarchisch strukturierten Elektroden	63
Yttrium Iron Garnet Thin Films With Very Low Damping	65
Using giant magneto resistance stripes for rectification of RF excitations	67
An industry compatible low-damage nano-patterning process for LAO/STO heterostructures	69
Elektrisch induzierte magnetische Anisotropie an ultradünnen epitaktischen Eisenschichten	71
Gründungsprojekt im NanoWerk: Computergenerierte Hologramme	73
Verbesserung der Positronenstrahltechnik zur Untersuchung photovoltaischer CIGS-Schichten	75
Publikationen des IZM	77

Das Forschungsnetzwerk Nanotechnikum Weinberg

Das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften (IZM bzw. CMAT) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg koordiniert die Forschungsaktivitäten im Nanotechnikum Weinberg als Mietobjekt der Universität im Bio-Nano-Zentrum der TGZ Halle GmbH (Technologie- und Gründerzentrum). Neben dem IZM sind weitere Arbeitsgruppen der Universität im Nanotechnikum Weinberg angesiedelt. Die Forschungsmöglichkeiten des Standortes und die sich daraus ergebenden Kooperationsmöglichkeiten nutzen weiterhin das Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle, das Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik und das Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik. 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.



2014 – Neue Anforderungen



Der Reinraum funktioniert und er funktioniert gut. So kann man das Jahr 2014 zusammenfassen. Nachdem im Jahr 2013 bereits die Professur für Optik am Institut für Physik mit Georg Woltersdorf besetzt wurde, trat zum 1.4.2014 Prof. Stuart Parkin seine Stelle als Direktor des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik und als Alexander-von-Humboldt-Professor an der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg an. In beiden Fällen kommen zusätzliche Anforderungen auf den Reinraum zu, die aber im Rahmen des bestehenden Konzeptes problemlos gemeistert werden. Hierzu gehört es, Platz für neue Anlagen zu schaffen, aber auch zusätzliche Nutzer für die bestehenden Geräte zu beheimaten oder mit bestehendem Personal auszuweichen, wo an anderer Stelle gerade nicht gearbeitet werden kann.

Die Anzahl der Nutzer nimmt hierdurch weiter zu, was aber kein Problem darstellt. Es ist eher schön zu sehen, dass die viele geleistete Arbeit zur Realisierung des Konzeptes wirklich breit genutzt wird.

Wie den ersten Kapiteln dieses Berichtes zu entnehmen ist, hat sich im letzten Jahr an der Ausstattung des Reinraums nicht viel geändert. Bei den Drittmitteln sind jedoch neue Projekte dazugekommen, was zeigt, dass das Konzept funktioniert.

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

Mit freundlichen Grüßen,

Prof. Dr. Georg Schmidt

Privatdoz. Dr. Hartmut S. Leipner

Personal des IZM

Direktorium

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

Wissenschaftlicher Beirat

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

Permanente Mitarbeiter

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

Drittmittelfinanzen

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

Förderer	Kurzname	Laufzeit	Gesamtbetrag in €	Projektleiter
BMBF	SiGeTE	01.09.2009–28.02.2014	552.000	H. S. Leipner
BMBF	ZIK Sili Nano	01.10.2009–30.09.2014	6.250.000	J. Schilling, S. Schweizer
EU	IFOX	01.12.2010–30.11.2015	955.820	G. Schmidt
BMBF	Infravolt	01.04.2011–31.03.2014	509.900	R. Wehrspohn
EU	HINTS	01.06.2011–31.05.2014	338.400	G. Schmidt
DFG	SFB 762 TP B11	01.01.2012–31.12.2015	498.000	G. Schmidt
DFG	SFB 762 TP B9	01.01.2012–31.12.2015	454.000	G. Schmidt
BMBF	Struktursolar	01.01.2012–31.12.2014	1.036.770	R. Scheer R. Wehrspohn G. Schmidt
LSA/EU	NanoWerk	01.07.2012–01.04.2015	351.000	R. Neubert H. S. Leipner
DFG	SFB 1538	01.06.2014–31.05.2017	338.000	G. Schmidt G. Woltersdorf
EU	Ecomagics	01.01.2012–31.12.2016	1.500.000	G. Woltersdorf

Industrieprojekte

Titel	Laufzeit	Gesamtbetrag in €	Projektleiter
Charakterisierung epitaxierter Wafer	01.02.2013–30.06.2014	13.300	H. S. Leipner
Prozessierung von GaN	01.11.2010–31.12.2014	46.556	H. S. Leipner

Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg

Reinraumbereich

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

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

Lithographie

- JEOL JBX 6300FS (Bj. 2008) [MPI für Mikrostrukturphysik]
elektrostatischer Elektronenstrahlbelichter mit Feldemissionskathode und laserinterferometrisch kontrolliertem Probenstisch sowie elektrostatischem Ablenkensystem, 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/MPI für Mikrostrukturphysik]
Herstellung regelmäßiger Nanostrukturen mit Perioden von 150...700 nm, max. Probengröße: 50 mm Durchmesser, Laser: 266 nm, 10 mW

Trockenätzen

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

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

Beschichtung

Hochvakuumanlagen zur homogenen Beschichtung ganzer Wafer

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

Waferprocessing

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

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

Inspektion und Kontaktierung

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

Laborbereich

Elektronenmikroskopie

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

Klassische TEM- und SEM-Präparation für Festkörperproben

[IZM]

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

Ar-Ionenätzter, Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff

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

Optische Charakterisierung

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

Rasterkraftmikroskopie

- Pacific Nanotechnology Nano-R (Bj. 2005) [IZM]
Contact mode, Close Contact mode, Ortsauflösung: 2 nm
- Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3000 [Institut für Physik, AG Werkstoffwiss.]
Contact mode, Close Contact mode sowie Phase Contrast mode zur Unterscheidung der Materialsteifigkeit, conductive AFM mit TUNA-Modul
- DME Nanotechnology 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

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.

Periodische 2D-Gitter aus Al-Nanopartikeln für plasmonische Anwendungen

Martin Schade¹, Bodo Fuhrmann², Christian Bohley¹, Sven Schlenker², Neha Sardana¹, Jörg Schilling¹, Hartmut S. Leipner²

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

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

Die optischen Eigenschaften von Al-Nanopartikeln auf Glasoberflächen wurden untersucht. Zur Erzeugung der Strukturen wurde Laser-Interferenz-Lithographie eingesetzt, welche die schnelle Abscheidung von regelmäßigen, hoch-periodischen Gittern von Nanostrukturen mit variablen Durchmessern und Perioden erlaubt. Die Charakterisierung der entstandenen Strukturen erfolgte mit Rasterelektronenmikroskopie und UV/vis-Spektroskopie.

Metallische Nanopartikel auf der Vorder- und/oder Rückseite von Siliziumsolarzellen sind ein vielversprechendes Konzept zur Verbesserung des „light trapping“ in Absorberstrukturen [1]. Dabei kann der Einsatz von Gold oder Silber zu einer Erhöhung des Photostroms um 33% führen [2].

Allerdings sind diese Edelmetalle eher selten und teuer, so dass Aluminium, welches Oberflächenplasmonen in einem weiten Bereich zwischen UV und NIR aufweist, eine kostengünstige Alternative darstellen kann.

Um die optischen Eigenschaften von Al-Nanopartikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe, Form, Höhe und dielektrischer Umgebung zu untersuchen, erfolgte die Herstellung ausgedehnter 2-D Gitter aus Al-Nanopartikeln auf Glassubstraten unter Verwendung der „Laser-Interferenz-Lithographie“ (LIL). Bei dieser Methode interferieren zwei kohärente Laserstrahlen und erzeugen ein Profil aus stehenden Wellen, das zur Strukturierung eines Fotolackes benutzt werden kann. Dabei wurde ein Lloydscher Spiegelaufbau benutzt, bei dem die interferierenden Strahlen

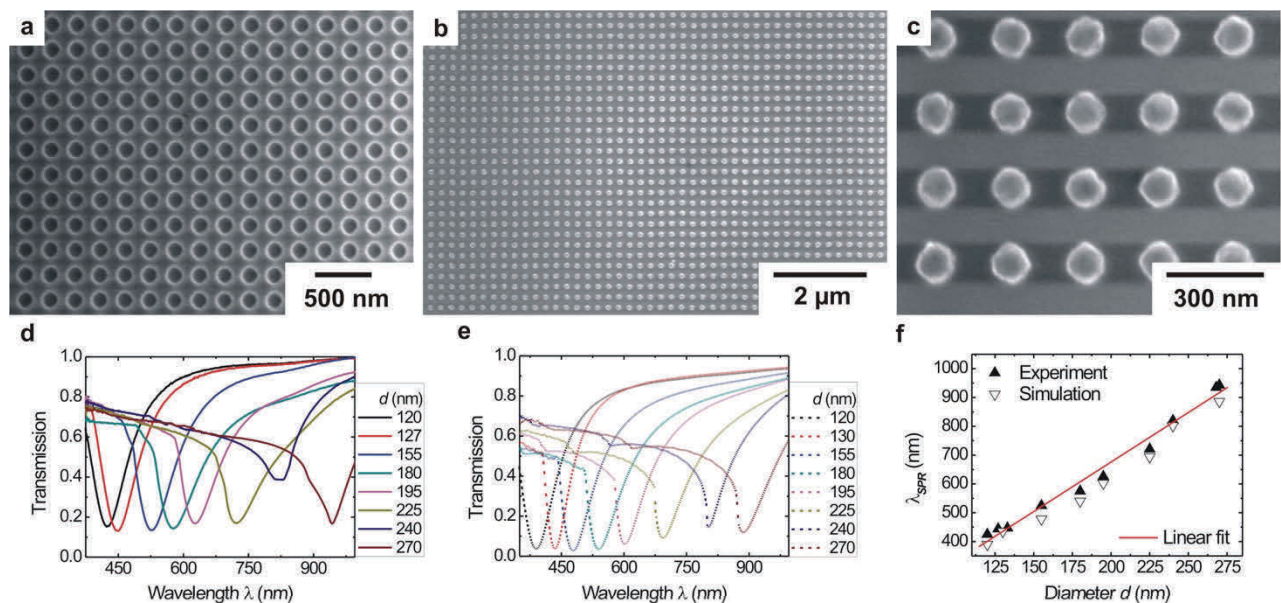


Abb. 1: Oberflächenplasmonenresonanz an 2D-Gittern von runden Al-NP. (a) Lackmaske nach Belichtung und Entwicklung, (b) Al NP nach dem Lift-off. Die Vergrößerung in (c) zeigt einzelne Partikel mit runder Grundfläche. Gemessene (d) und simulierte (e) Transmissionsspektren für verschiedene Durchmesser d und Perioden p . (f) Graphische Darstellung der Resonanzwellenlänge λ_{SPR} gegen den Durchmesser d der Al-NP. Die experimentellen Daten wurden mit einer linearen Funktion angefitet.

durch den kurzen Abstand zwischen Spiegel und Probensubstrat optisch stabil sind. Bei einer fest vorgegebenen Laserwellenlänge können sowohl die Strukturgröße als auch die Periodizität durch Veränderung des Einfallswinkels des Lasers einfach variiert werden.

Das Ziel der Kooperation war einerseits die Demonstration der Anwendbarkeit der LIL zur schnellen und einfachen Herstellung von regelmäßig angeordneten Al-Nanopartikeln und andererseits auch das Aufzeigen der möglichen Strukturvariationen durch entsprechende Wahl von Fotolack, Belichtungszeit und Einfallswinkel. Da die LIL die schnelle Herstellung der Al-Nanopartikel mit der Möglichkeit der einfachen Variation von Partikelgröße, Partikelform und Partikelabstand kombiniert, stellt sie ein exzellentes Instrument zum Studium von kollektiven Phänomenen, wie der Kopplung von Oberflächenplasmonenresonanzen oder Beugungseffekten, dar.

Die Charakterisierung der Al-Nanostrukturen erfolgte mit Rasterelektronenmikroskopie und UV/vis-Spektroskopie in Transmission. Zusätzlich erfolgte die Simulation der optischen Transmissionsspektren durch eine finite Elemente Methode.

Abbildung 1 stellt im oberen Teil die Herstellung von zylinderförmigen Al-Nanopartikel dar. Durch die Drehung der Probe um 90° zwischen zwei Belichtungsschritten entstand im Fotolack nach Belichtung und Entwicklung ein 2D-Feld runder Löcher. Nach Abscheidung des Aluminiums in die Löcher und Entfernung des restlichen Fotolackes wurde auf dem gesamten Substrat die hohe Regelmäßigkeit der belichteten Strukturen auf die Al-Nanopartikel übertragen. Die runde Struktur der Partikel ist dabei deutlich in den raster-elektronenmikroskopischen Abbildungen sichtbar. Weiterhin konnten mit dieser Methode durch kürzere Belichtungszeiten ebenfalls Nanopartikel mit quadratischer Grundfläche erzeugt werden.

Für die optischen Charakterisierungen erfolgte die Herstellung mehrerer Proben mit unterschiedlichen Partikelgrößen und -abständen. Die Transmissionsspektren für jede Probe sind in Abbildung 1d dargestellt. Wir konnten feststellen, dass eine Vergrößerung von Partikeldurchmesser und Strukturperiode zu einer kontinuierlichen Rot-

verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz führt. Weiterhin weisen die Transmissionsspektren eine asymmetrische Form der Resonanzen auf, die durch Beugungseffekte am periodischen 2D Gitter verursacht werden.

Zusätzlich erfolgte die Berechnung der Transmissionsspektren, welche in Abbildung 1e dargestellt sind. Verglichen mit den experimentellen Spektren sind die Berechneten leicht blauverschoben. Die Verschiebung der experimentellen Spektren ist dabei wahrscheinlich auf leichte Variationen von Form und Größe der Al-Nanopartikel zurückzuführen.

Die schnelle und präzise Herstellung von 2D-Gittern aus gleichförmigen Al-Nanopartikeln mittels LIL liefert zudem einen umfangreichen Datensatz für die experimentelle Beschreibung der Abhängigkeit der Oberflächenplasmonenresonanz vom Durchmesser der Al-Nanopartikel. Dabei suggeriert das Auftragen der Resonanzwellenlängen gegen die verschiedenen Partikeldurchmesser zusammen mit unseren Simulationen eine nichtlineare Abhängigkeit, die nichtsdestotrotz im untersuchten Bereich linear angenähert werden konnte.

Ein weiterer Teil der Experimente beschäftigte sich mit der Variation der Einfallswinkel im Interferometer zwischen den beiden Belichtungen. Als Ergebnis traten Al-Nanopartikel mit elliptischer Grundfläche auf, die im Anschluss ebenfalls optisch charakterisiert wurden.

[1] H. A. Atwater and A. Polman, *Nature Mater.* 9, 205–213 (2010).

[2] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar, and E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 89, 093103 (2006)

Das Projekt ist Teil der Aktivitäten der Nachwuchsgruppe „Silicon-to-Light“ des ZIK SiLi-nano (BMBF funding ID: 03Z2HN12). Partner in diesem Projekt sind das ZIK SiLi-nano und das IZM.

Relevante Veröffentlichungen 2014 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

- M. Schade, B. Fuhrmann, C. Bohley, S. Schlenker, N. Sardana, Jörg Schilling, H. S. Leipner *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 084309.

Particle plasmon coupling in nanoantenna arrays

Neha Sardana¹, Frank Heyroth², Sven Schlenker², Jörg Schilling¹

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

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

The coupling of particle plasmons via scattering fields was investigated in depth using two-dimensionally arrays of gold nanoantennas which were embedded in a homogeneous index environment. Single and coupled Plasmon resonances could be identified and polarized extinction measurements on lattices with different periodicities confirmed the far field coupling between the particles.

Noble metal particles with sizes from a few nm up to several 100nm size show clear Plasmon resonances in transmission and scattering measurements. These resonances are connected with enhanced absorption and scattering cross sections. Especially for larger particles the scattering cross sections become pronounced so that the overall extinction is large - leading to overall large losses of the resonances and correspondingly wide spectral dips in transmission spectra. For many applications this situation is not ideal. Sensing applications often rely on the shift of a resonance which is much easier to detect if the resonance is sharp leading to a fast change of intensity. Enhanced nonlinear processes e.g. like Raman scattering require strong field enhancements which are normally also connected with a large Q-factor of the resonances. Therefore the search for plasmonic resonances with higher Q-factors is an important direction of research in the area of plasmonics.

We thoroughly studied two-dimensional periodic arrays of gold nanoantennas and investigated ways to control the coupling between the particle oscillations. For this we fabricated arrays with different periodicities along the x- and y-directions and applied polarized light in transmission spectroscopy. Since our interest focuses on a future combination with silicon photonics, the structure sizes and periodicities were chosen in such a way that the governing resonances appear in the near IR. The discs

were defined by E-beam lithography on glass and formed by subsequent Cr/Gold evaporation and a lift-off-process. The discs are 50 nm in height and the diameter of the discs discussed here was 250 nm. The period of the discs along the x-direction was kept constant at 900 nm while it varied from 800 nm to 900 nm and 1000 nm along the y-direction for different structures. Overall the arrays covered a region of 300 μm x 300 μm . (SEM image in Fig. 1).

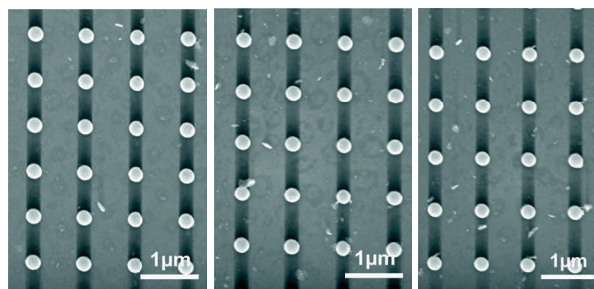


Fig. 1: ESEM of Au discs prepared by e-Beam lithography with constant period of 900 nm along the horizontal x-axis and varying period along the perpendicular y-axis (left: 800 nm, centre: 900 nm, right: 1000 nm).

To obtain a homogeneous refractive index environment with $n=1.5$ for the discs during optical measurements, a PMMA cap layer was deposited or a drop of index matching oil was applied. Transmission measurements on the symmetric structure with a square 900 nm x 900 nm disc lattice show two clear resonances (Fig. 2). A very wide lorentzian dip (indicated by the green dotted line) represents the single particle resonance of the 250nm discs. It is quite wide due to the large scattering losses. However at the long wavelength side of it a relatively sharp extinction peak occurs at ~ 1400 nm - at a slightly longer wavelengths than the Rayleigh anomaly due to the (1,0)-lattice planes. It was argued that at this sharp grating resonance the scattering fields of the neighbouring particles are driving their mutual Plasmon oscillations co-

herently since the distance of the particles just corresponds to the wavelength of light within the homogeneous index environment. In this way the incoming exciting light and the scattering fields of the surrounding particles are in phase constructively interfering.

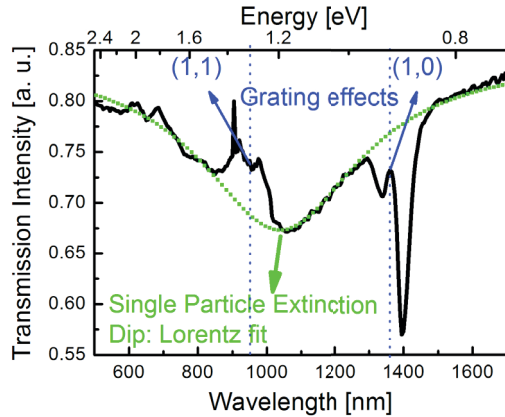


Fig. 2: Extinction spectra of a square array of Au discs embedded in 1.5 refractive index oil with period 900nm. The wide single particle absorption is marked by the green Lorentzian fit while sharper grating resonance appear close to the (1,0) and (1,1) Rayleigh anomalies.

We investigated this idea by applying x- and y-polarised light in transmission measurements on the three structures of Fig. 1.

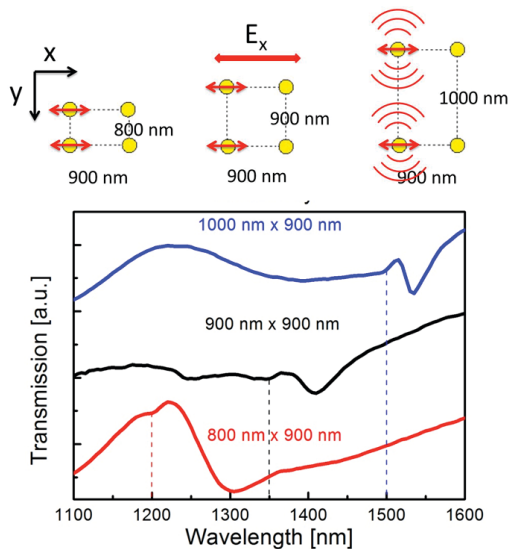


Fig. 3 Transmission spectral for x-Polarisation demonstrate characteristic shift of the grating resonance.

When the light is horizontally polarized (x-direction) a clear shift of the (1,0) grating resonance is observed from 1300nm over 1410nm to 1530nm for y-periods of 800nm, 900nm and 1000nm (Fig.3). If on the other hand the light is polarized along the y-direction, no characteristic differences between the spectra are observed (Fig.4). This behavior corresponds to a far field coupling scheme between the nanoantennas: For x-Polarisation the strongest scattered fields propagate along the y-direction, so that the period along this dimension governs the spectral position of the grating resonance. The change in the y-period therefore leads to the spectral shift of the resonance. For y-Polarisation the strong scattering happens along the x-direction and since the period along this dimension is fixed to 900 nm, no characteristic spectral shifts are detected. In this way the experiments confirmed the far-field coupling between neighbouring nanoantennas and it became obvious that mainly the antennas along the direction perpendicular to the direction of plasmon oscillation contribute to the lattice resonances.

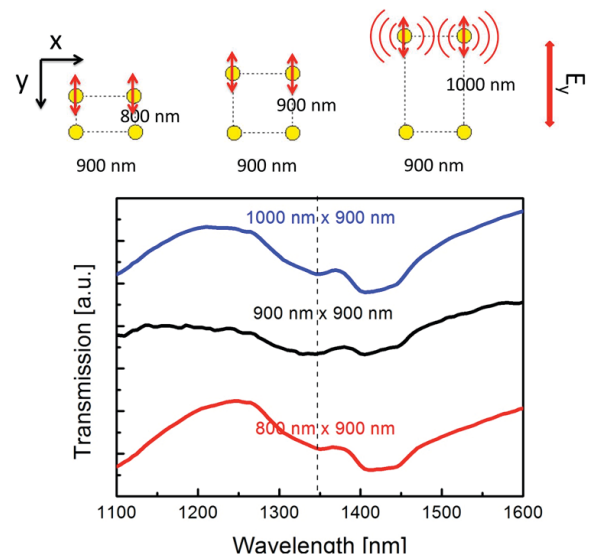


Fig. 4 Transmission spectra for y-Polarisation do not show any characteristic differences.

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

Enhancement of luminescence in the near IR due to photonic crystal microresonators

V. Rutckaia¹, V. Talalaev¹, B. Köhler¹, A. Tonkikh³, P. Werner³, F. Heyroth⁴, B. Fuhrmann⁴, H. S. Leipner⁴, J. Schilling¹

¹Zentrum für Innovationskompetenz „SiLi-nano“, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

³Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik, Halle.

⁴Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg,

Hexagonal cavities in 2D photonic crystals were used to enhance the luminescence of Ge-quantum dots. The reduction in symmetry of the cavities lifts degeneracies and leads to an increase in detected resonances. Lateral pn-junctions were fabricated to incorporate the microresonators to allow electroluminescence.

When light emitters are placed in a resonator, the mode spectrum of the resonator can influence the emission properties strongly. This is caused by the different spectral mode density and the confinement of the radiation in the resonator. In the so called “weak coupling regime” between emitter and light field in the resonator an increase of the emission rate can be observed, when the emitter is placed in the anti-node of the mode and the emission frequency coincides with a resonance of the resonator. This increase in radiative recombination rate is described by the Purcell-factor, which is proportional to Q/V (the ratio of the quality factor of the resonance and the mode volume within the resonator). High-Q-resonances and small mode volumes are therefore necessary to achieve a strong increase in radiation rate. Since the radiative recombination is usually in competition with non-radiative relaxation processes, an increase in radiative rate will directly lead to a higher luminescent efficiency and increase in luminescent intensity.

We investigated this effect for Ge- quantum dots which were grown by molecular beam epitaxy in a multilayer sandwich structure with Si-spacer layers on a SOI-substrates. These Ge-quantum dots emit light within the near IR in the wavelength range between 1200-1600nm. Our aim was it to enhance this emission by incorporating them in a 2D photonic crystal cavity. For this purpose a 2D triangular lattice of pores was defined by electron

beam lithography and etched into the Ge-quantum dot containing substrates using RIE. Several different microcavities were formed by leaving certain pores unetched. The simplest H1 cavity consisted only of a single unetched pore and represented basically a “vacancy” in the photonic crystal. In photoluminescence measurements a single resonance was detected and the luminescence intensity increased by a factor of 10 for this resonance (Fig.1). The Q-factors of these and similar resonances still were on the order of several 100s.

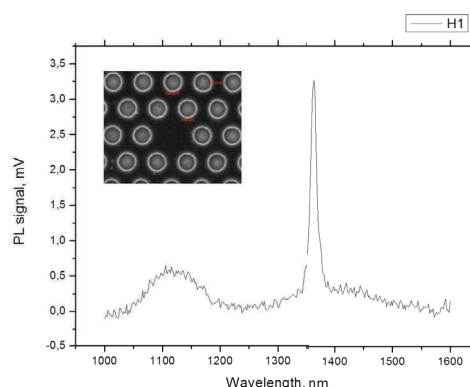


Fig. 1: Enhanced luminescence of Ge-quantum dots in an H1-cavity

To reduce the influence of the surface recombination at the surrounding holes, larger hexagonal cavities were also investigated. With the size of the cavities the amount of resonances naturally increases (Fig. 2a). However due to the high C6-symmetry of these cavities several of the observed emission peaks are degenerate. To partially lift this degeneracy we also investigated cavities with a reduced symmetry. These can be obtained by incorporating small pores in the cavity and indeed a further increase of the number of resonances due to the splitting of degenerate

peaks is observed (Fig. 2b). In this way the incorporation of emitters in the microcavities represents a convenient way to obtain the full spectrum of the resonances.

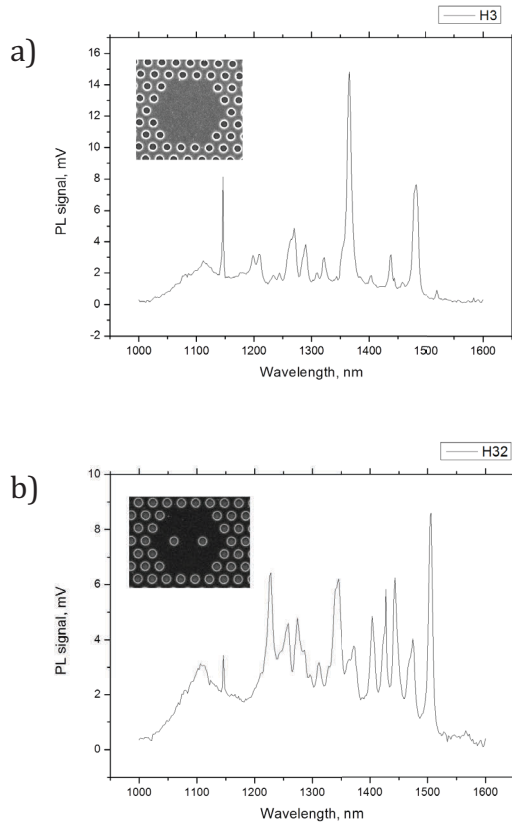


Fig. 2 Enhanced photoluminescence from larger cavities
a) the increase in cavity size leads to further resonances
b) the reduction in symmetry leads to a lift of degeneracies and further splitting of peaks.

In the future we plan to incorporate the microresonator in lateral p-i-n-junctions to investigate the electroluminescence from them. The lateral p-i-n junctions were already formed by classic photolithography and As and B implantation (Fig. 3a). To reduce the thermal budget for the MBE-grown Ge-quantum dots, the p-i-n-junctions are fabricated first and subsequently a short activation anneal at 1000°C is preformed. Afterwards the structure is overgrown by MBE forming the Ge-quantum dots. First electrical measurements show the expected diode behavior of the p-i-n junctions and a reduced current for the overgrown samples (Fig. 3b). This is caused by the serial resistance of the MBE-grown layer and might be reduced in the future with a better through-contact design.

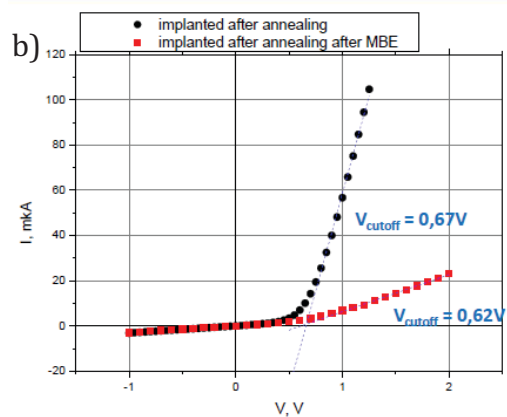
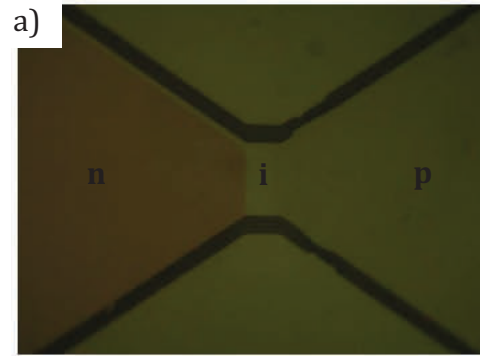


Fig. 3 Electrical characterisation of the p-i-n-contact. Before the Ge-quantum dot deposition the contact shows a clear diode behavior. The current is reduced after the deposition due to an increased series resistance of the MBE-layers.

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

Manipulation der Barriere zwischen Quantenpunkten und Quantentopf in InGaAs-Tunnelinjektions-Licht-emittierenden Bauelementen

Vadim G. Talalaev¹, Bodo Fuhrmann², Peter Werner¹, Jens W. Tomm³, and Hartmut S. Leipner²

¹Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, 06120 Halle

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

³Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, 12489 Berlin

Die *ex post* Manipulation von $\sim 1.1 \mu\text{m}$ emittierenden InGaAs/GaAs-basierten Quantenpunkten (QDs) und Quantentopf (QW) Tunnelinjektion-Licht-emittierender Bauelemente wird experimentell demonstriert. Die Bauelemente wurden bei erhöhten Strömen betrieben bis irreversible Veränderungen beobachtet wurden. Infolge dessen wurden Änderungen in den stationären optischen Spektren (Elektrolumineszenz (EL), Photo-lumineszenz (PL), Photostrom (PC)), bei den Ladungsträgerkinetik, Transporteigenschaften und der Realstruktur gefunden. Abgesehen von Degradationseffekten, z.B. größerer QDs, wurden auch Wiederherstellungs-/Temperungs-effekte, wie verstärkte Tunnelbarrieren beobachtet. Diese Mechanismen treten in beiden, der nano- und der makroskopischen Skala auf.

The specific architecture of tunnel injection structures allows for decoupling their absorption and emission properties. In diode lasers based on InGaAs tunnel injection structures an QW $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ (injector) collects non-equilibrium carriers, and subsequently transmits them selectively to the ground-state of $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ QDs (emitter) [1]. In this way, excited state emission from the QDs is suppressed resulting in carrier cooling that leads to an improvement of the QD diode laser properties.

Most results regarding to the excitation transfer between neighboring nanostructures are well described by the quasiclassical Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) approximation for tunneling in one dimension. Deviations, however, have been reported [1] for narrow barriers ($< 6 \text{ nm}$), namely dramatically increased transfer rates. Microscopic

analysis of these structures revealed that the GaAs-barrier between the InAs QDs and the InGaAs QW was In-enriched. This local effect has been named *nanobridge*, because the In-enriched region effectively bridges QW and QD by lowering the (tunnel) barrier in between them.

In this Report, the evidence for presence of nanobridges is provided by demonstrating their manipulability by the application of high forward currents. We show results of experiments with $\sim 1.1 \mu\text{m}$ emitting InGaAs/GaAs-QW-QD-tunnel injection devices, and find fundamental changes after the application of forward current. This involves changes of the (steady-state) optical spectra as well as of the recombination kinetics.

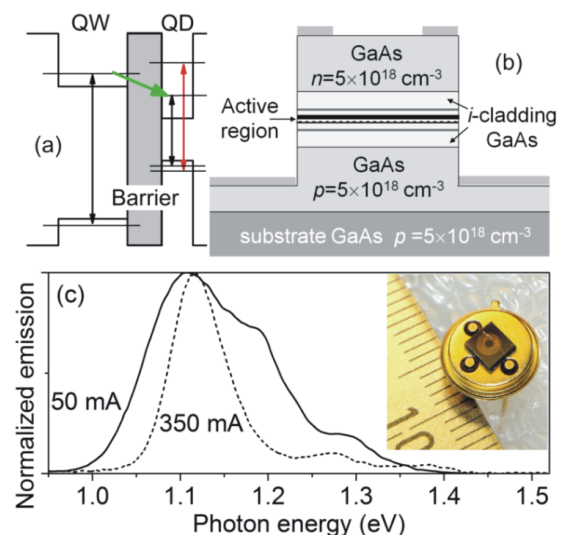


Fig. 1: (a) Schematic of the tunnel injection structure. The green arrow indicates the tunnel transition. (b) Epitaxial and mesa structures of the light emitter. (c) Device emission (EL) spectra at ambient temperature

and two current values. The inset shows a photographic image of a light emitting device on a TO-39 socket.

The tunneling process, representing a key functionality of tunnel injection light emitting devices, is substantially affected by thermal breakdown of nanobridges in this type of structures. A restoration (increase) of the tunnel barriers is observed. In these QD-QW structures this is due to a In-depletion of nanobridges.

In addition, the contribution of larger sized QDs of the QD ensemble to emission is reduced. This pinpoints a chance of *ex post* manipulations of QD-size distributions. New results account for a generic restoration/annealing of the tunnel barriers by thermal decomposition of the nanobridges (likely due to out-diffusion of In) and provide consistent qualitative interpretations.

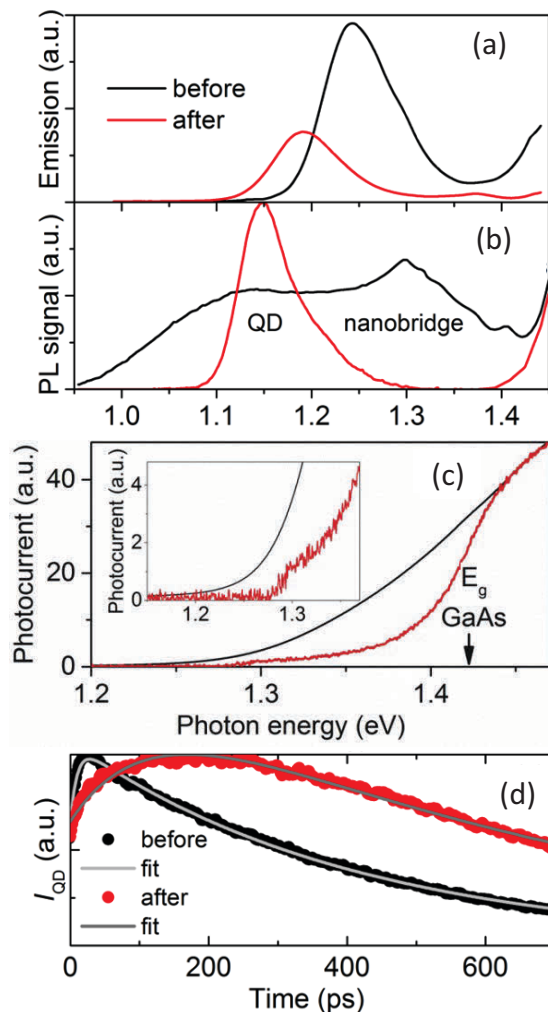


Fig. 2: Comparison of emission and transport properties before (black) and after (red) the thermal breakdown. (a) EL spectra for forward current of 80 mA at 10 K. (b) Steady state PL spectra at 10 K. (c) PC spectra at ambient temperature. (d) Low-temperature transient PL

spectra are extracted from the QD PL in the photon energy range 1.15-1.17 eV. The fits have been used in order to determine the QW-QD carrier transfer time.

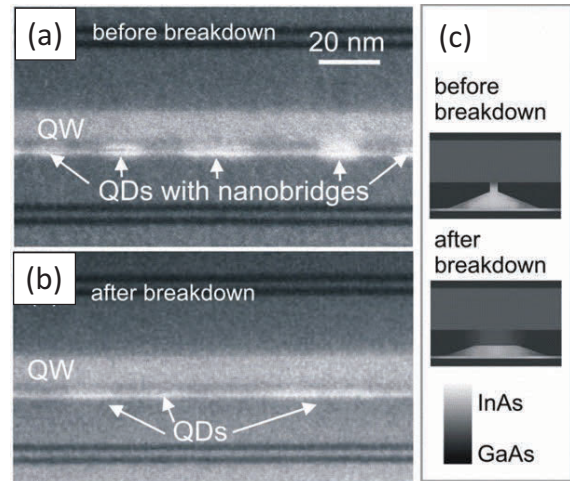


Fig. 3: STEM micrographs show the QD/QW structure before (a) and after (b) current-initiated structure modification seen in cross-section. The InAs-rich QD as well as the QW region appears with brighter intensity, the cladding AlGaAs layers as dark horizontal lines. The sample lamellas have been extracted from the active regions of two nominally identical devices. (d) Schematic of a one single QW-nanobridge-QD assembly (from the top to the bottom) before and after breakdown. The b/w-contrast stands for the In-content.

[1] V. G. Talalaev, J. W. Tomm, N. D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele, B. V. Novikov, A. S. Sokolov, Yu. B. Samsonenko, V. A. Egorov, G. E. Cirlin: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 031105.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts SINOVA (03SF0352F) durchgeführt. Partner ist St. Petersburg Akademische Universität – Forschungs- und Bildungszentrum für Nanotechnologie der Russischen Akademie der Wissenschaften.

Relevante Veröffentlichungen 2014 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

V. G. Talalaev, G. E. Cirlin, L. I. Goray, B. V. Novikov, M. E. Labzovskaya, J. W. Tomm, P. Werner, B. Fuhrmann, J. Schilling, P. N. Racec: Semiconductors **48** (2014) 1178.

Strukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtsolarzellen

Enrico Jarzembowski¹, Bodo Fuhrmann², Hartmut S. Leipner², Roland Scheer¹

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

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

Im Rahmen des Projektes „*StrukturSolar: Innovative Strukturierungskonzepte für Solarzellen der nächsten Generation*“ sollen unter anderem mikro- bzw. nanostrukturierte Rückkontakte für anorganische Dünnschichtsolarzellen untersucht werden. Dabei ist das Ziel, die Rekombination von Ladungsträgern in der Solarzelle zu reduzieren und die Lichteinkopplung zu erhöhen. Als Solarzellenmaterial dient der Halbleiter $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS). Die Abb.1 zeigt den schematischen Aufbau und die relevanten Skalengrößen. Für die Strukturierung wurde im Rahmen des Projektes die Laserinterferenzlithografie (LIL) als am besten geeignete Methode identifiziert: Sie ist tolerant auf Substratebenenheiten und erzeugt je Raumrichtung monodisperse Raumstrukturen. Bei der LIL wird ein aufgetragener Fotolack mit Hilfe eines Lloyd's – Interferometers kohärent belichtet. Die Raumfrequenzen des Belichtungsmusters werden anschließend durch Ätzverfahren auf die SiO_2 Schicht (siehe Abb.1.) übertragen.

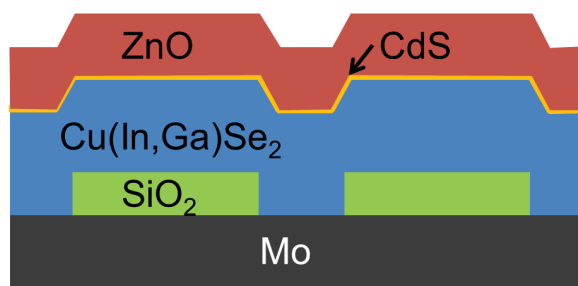


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle mit strukturiertem Rückkontakt

Bei der Anwendung des LIL Verfahrens trat das Problem der Entfernung des Photolacks zutage. Da der Photolack durch das Plasmaätzen aushärtet und somit schwer vom Substrat zu entfernen ist

ohne dieses zu beschädigen. Daher wurden in den hier dargestellten Experimenten zunächst eine 40 nm dicke SiO_2 Schicht verwendet, die allerdings noch nicht auf kohärente Reflexion optimiert ist.

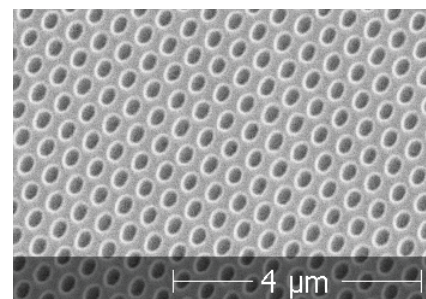


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Oberfläche einer mit LIL strukturierten SiO_2 Schicht auf Molybdän/Glas. Die Öffnungen legen den Kontakt der aufzutragenden CIGS Schicht zum Molybdän frei

Die Strukturierung des Rückkontaktes einer Solarzelle kann die Leistung der Zelle auf verschiedene Arten beeinflussen: Höhere Lichteinkopplung durch Vergrößerung der Rauigkeit ist einer der Effekte. Andere Effekte sind die verbesserte Rückseitenreflexion und die elektronische Passivierung. Um diese Effekte zu trennen, wurden sowohl SiO_2 Schichten als auch das reine Molybdän (Mo) ohne dielektrische Beschichtung mit Fotolack strukturiert und geätzt. Wie schon im Vorfeld ist es auch hier gelungen, die Strukturierung des Fotolacks auf das SiO_2 als auch auf die Molybdänschicht zu übertragen (siehe Abb.2). Auf diesen Substraten wurden in der Folge komplette Solarzellen gemäß Abb.1. präpariert und vermessen. Zwei CIGS Schichtdicken $d=400$ nm und $d=200$ nm kamen zum Einsatz. Als Referenz dienten Proben mit unstrukturiertem Rückkontakt. Abb. 3 zeigt die Solarzellen-

parameter J_{sc} , η , V_{oc} und FF für die 2 verschiedenen CIGS Schichtdicken. Die Probe ASiO₂ war dabei defektbehaftet und kann nicht verglichen werden. Man erkennt in Abb.3, dass vor allem für die 200 nm CIGS Schicht ein Gewinn im Kurzschlussstrom durch die Strukturierung zu verzeichnen ist. Dies betrifft sowohl das strukturierte Mo (Probe BMo) als auch die strukturierte SiO₂ Schicht (Probe BSiO₂). Es wurde eine Steigerung um 25% erreicht. In dem Zusammenhang steigt auch die Leerlaufspannung um ca. 2% an, da diese mit dem Kurzschlussstrom verknüpft ist. Für die Effizienz bedeutet das für ultra dünne Absorberschichten einen Gewinn von ca. 30% im Vergleich zur Referenzprobe. Die Probe BSiO₂ zeigt auch einen deutlichen Gewinn in der Leerlaufspannung. Dies ist möglicherweise auf die geringere Kurzschlusswahrscheinlichkeit auf Grund des teilweise isolierten Rückkontaktes zurückzuführen.

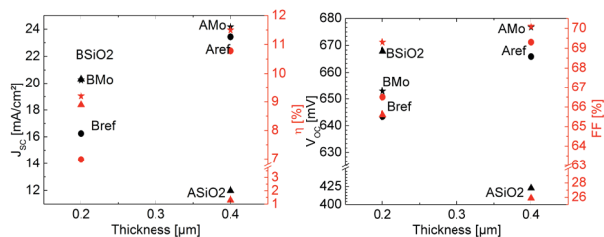


Abb. 3: Vergleich der Solarzellenparameter der Referenzprobe (A/Bref (Punkte)), der strukturierten Mo Probe (A/BMo (Sterne)) und der Probe mit strukturiertem SiO₂ Rückkontakt (A/BSiO₂ (Dreiecke))

Um den Ursprung des erheblich gestiegenen Kurzschlussstroms besser zu verstehen, wurde die externe Quanteneffizienz (EQE) gemessen (Abb. 4). Die Proben der Serie A weisen kaum Unterschiede in der EQE auf, Serie B hingegen zeigt deutliche Unterschiede der beiden strukturierten Proben im Vergleich zur Referenz. Dabei steigt die EQE über den gesamten Wellenlängenbereich, dies ist möglicherweise auf die durch die Strukturierung gestiegene Rauigkeit der Oberfläche und damit einhergehend eine bessere Lichteinkopplung zurückzuführen. Der Vergleich der beiden strukturierten Proben zeigt kleine Gewinne im Bereich von 600

nm und 900 nm Wellenlänge, diese können der besseren Reflexion des einfallenden Lichts am Rückkontakt zugeschrieben werden.

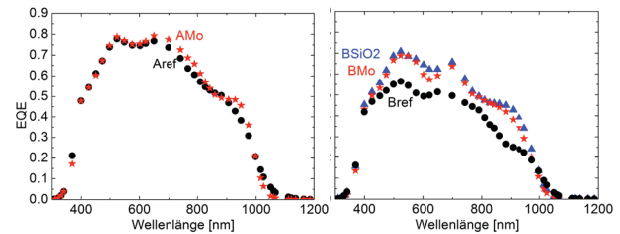


Abb. 4 Vergleich der gemessenen EQE der Referenzprobe (A/Bref (Punkte)), der strukturierten Mo Probe (A/BMo (Sterne)) und der Probe mit strukturiertem SiO₂ Rückkontakt (BSiO₂ (Dreiecke))

Das Ergebnis in den Abb. 3 und 4 belegt, dass (1) der Rückkontakt einer CIGS Solarzelle bestehend aus der CIGS/Mo Grenzfläche bezüglich der elektronischen Eigenschaften nicht wesentlich von der CIGS/SiO₂ Grenzfläche verschieden ist. Dass also durch eine punktförmige Ausbildung des Rückkontaktes die integrale Rückseitenrekombination nicht wesentlich reduziert werden kann. Und (2) überwiegt der Streueffekt, der für beide strukturierten Probentypen (strukturiertes Mo und strukturiertes SiO₂) gleich ist, den Reflexionseffekt. Dieser würde für eine optimale SiO₂ Schichtdicke zu einem weiteren kleinen Stromgewinn führen. Noch ausstehend ist eine Validierung der gezeigten Ergebnisse durch weitere Proben und eine weitere Optimierung der SiO₂ Schicht, hier insbesondere der Schichtdicke. Dazu wurden Proben mit veränderter SiO₂ Schichtdicke und unterschiedlicher Strukturgröße angefertigt und ausgewertet. Hierzu liegen jedoch noch keine Solarzellenergebnisse vor.

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

Strukturelle Untersuchungen an Silizium-Nanopartikeln eingebettet in amorphem Aluminiumoxid

Klemens Ilse¹, Johannes Ziegler¹, Alexander Sprafke¹, Ralf Wehrspohn^{1,2}

¹Institut für Physik, FG Mikrostruktur-basiertes Materialdesign μ MD,
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

²Fraunhofer -Institut für Werkstoffmechanik IWM, Halle

Silizium-Nanopartikel (Si-NP) sind aufgrund ihrer vielversprechende Materialeigenschaften und der potentiell verhältnismäßig einfachen Integration in vorhandene Silizium-Technologien von großem Interesse für Anwendungen der nächsten Generation in der Mikroelektronik, Photonik, Photovoltaik und Nanobiotechnologie [1]. Herkömmliche Herstellungsverfahren für Si-NP, wie beispielsweise Ionenimplantation, Magnetron-Sputtern oder der „Superlattice Approach“ beinhalten Temperschritte bei Temperaturen über 1000 °C, um die Bildung und Kristallisation der Si-NP zu ermöglichen. Typischerweise sind die erhaltenen Silizium-Nanokristalle in einer Matrix aus Siliziumdioxid oder Siliziumnitrid eingebettet.

In dieser Arbeit wurde ein neuartiges Herstellungsverfahren für Si-NP untersucht. Die Si-NP werden in einem Niederdruck nicht-thermischen Plasma-Verfahren [2] hergestellt und mittels Atomlagenabscheidung (ALD) in amorphem Aluminiumoxid eingebettet. Beide Prozesse wurden in ein und demselben Reaktor ohne Vakuumbruch und in einem Nieder-temperaturregime durchgeführt. Die eingebetteten Si-NP wurden in Abhängigkeit der Abscheideparameter hinsichtlich Größe, Verteilung, Dichte und Kristallinität untersucht. Die Evaluation der entsprechenden Probensysteme geschah in enger Zusammenarbeit mit dem IZM Halle.

Bei dem Abscheidungsprozess der Si-NP werden Silan SiH_4 , Wasserstoff H_2 und Argon Ar in unterschiedlichen Mischverhältnissen und Flüssen durch eine Plasmaquelle mit induktiver Einkopplung (ICP) in die Reaktorkammer geleitet. Die vorgenommene Variation der Abscheidungsparameter ist in Tab. 1 gezeigt.

Wegen ihrer hohen Auflösung wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als passende Untersuchungsmethode ausgewählt.

Tab. 1: Variation der Flüsse und Mischverhältnisse der Prozessgase für die Herstellung von Si-NP

Bez.	NP1	NP2	NP3	NP4	NP5	NP5 b
Fluss Ar [sccm]	500	250	100	250	500	500
Fluss SiH_4 [sccm]	25	12,5	5	1	1	0
Fluss H_2 [sccm]	100	100	100	10	10	10
Gesamt- fluss [sccm]	625	362,5	205	261	511	511

Aufgrund zahlreicher Parametervariationen sollte jedoch der Aufwand für TEM-Präparation minimiert werden. Hierzu wurde eine Methode entwickelt, um die eingebetteten Si-NP direkt auf TEM-kompatiblen Substraten abzuscheiden: herkömmliche TEM-Aluminium-Netze wurden mit einer dünnen Kohlenstoffschicht befilmt und anschließend mit 3,5 nm Aluminiumoxid per Atomlagenabscheidung beschichtet. Hierdurch konnte die Stabilität der dünnen Filme auch während des Plasma-Prozesses für die Si-NP-Abscheidung gewährleistet werden.

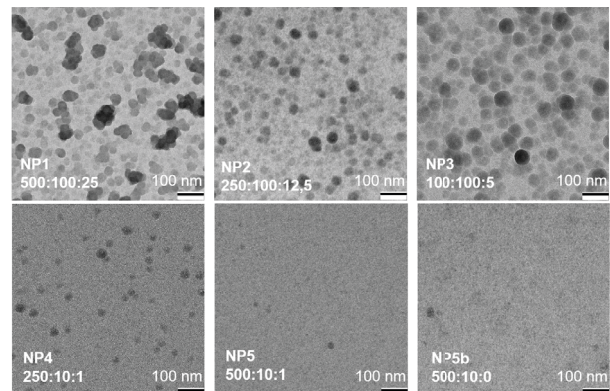


Abb. 1: TEM-Aufnahmen von Si-NP eingebettet in Al_2O_3 . Angegeben sind die Mischverhältnisse der einzelnen Prozessgase in sccm in der Form [Ar]:[H₂]:[SiH₄].

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der TEM-Untersuchung an den Netzen für die in Tab. 1 gezeigten Prozessparameter. Zu erkennen ist, dass sich in Abhängigkeit von Mischverhältnis und Gesamtfluss Partikel-Formationen unterschiedlicher Größe und Dichte bilden. Geringe Kontrastunterschiede zwischen amorphem Silizium und amorphem Al_2O_3 erschweren jedoch die Interpretation der TEM-Abbildungen. Daher wurde nach alternativen Charakterisierungsmethoden gesucht.

Konformal eingebettete Nanopartikel auf einem planaren Substrat können aufgrund der hohen Auflösung in z-Richtung sehr gut mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) hinsichtlich Partikelgröße und Verteilung untersucht werden. Als Substrat wurden hierfür polierte Si-Wafer verwendet, welche mittels ALD mit ca. 3,5 nm Al_2O_3 beschichtet wurden. Anschließend wurde eine Lage Si-NP darauf abgeschieden und in einer weiteren Al_2O_3 -Schicht (ca. 5 nm) eingebettet. Eine beispielhafte AFM-Untersuchung ist in Abb. 2 und Abb. 3 gezeigt.

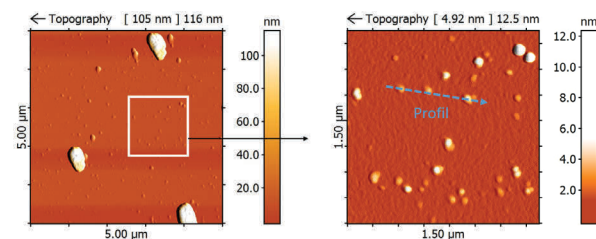


Abb. 2: AFM-Aufnahmen von Si-NP eingebettet in Al_2O_3 auf poliertem Si-Substrat.

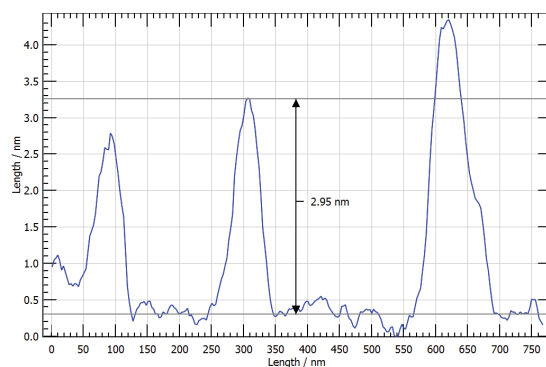


Abb. 3: Beispielhaftes AFM-Profil aus Abb. 2

Mit Hilfe der AFM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass auf Silizium-Substrat die Abscheidung von einzelnen Partikeln mit Durchmessern im einstelligen Nanometerbereich möglich ist.

Der Vergleich beider Untersuchungsmethoden zeigte, dass es während des Abscheidevorgangs sowohl Substrat- als auch Lageabhängig zu einer Variation in der Abscheidung und teilweise zu starker Partikelagglomeration kommt.

Die in dieser Arbeit vorgenommene Identifizierung von geeigneten Probensystemen und Charakterisierungsmethoden ist Grundlage für weitere systematische Untersuchungen des Einflusses der Prozessparameter auf die Herstellung in Al_2O_3 eingebetteter Si-NP.

[1] Pavesi, L.; Turan, R. (2010): *Silicon nanocrystals. Fundamentals, synthesis and applications*. Weinheim. Wiley-VCH.

[2] Kortshagen, U. (2009): *Nonthermal plasma synthesis of semiconductor nanocrystals*. DOI: 10.1088/0022-3727/42/11/113001.

Untersuchung der optoelektrischen Eigenschaften von plasmatexturiertem Silizium

Marcus Gläser¹, Jens Hirsch², Maria Gaudig^{2,3}, Dominik Lausch^{1,2}, Norbert Bernhard^{1,2}

¹Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, Halle

²Hochschule Anhalt, Köthen

³Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Nanostrukturierte Si-Oberflächen, hergestellt mittels maskenlosen Plasmaätzens, führen zu einer starken Erhöhung der Lichtabsorption im Wafer. Diese Eigenschaft soll für die Effizienzsteigerung von Solarzellen ausgenutzt werden. Allerdings kommt es zu einer erhöhten Oberflächenrekombination der Wafer aufgrund einer höheren effektiven Oberfläche, sowie durch das Einbringen oberflächennaher Defekte, induziert durch den prozessbedingten Ionenbeschuss. Um die Wafer weiterhin für PV-Anwendungen zu nutzen, ist daher eine effektive Oberflächenpassivierung notwendig, welche in dieser Arbeit mittels atomic layer deposition (ALD) von Al_2O_3 sowie der Abscheidung von SiN in einer PECVD-Anlage realisiert wird. Unterschiedliche Plasmaätzprozesse wurden untersucht und deren elektrooptischen Eigenschaften verglichen.

Zur Herstellung von texturiertem Si wurde eine Plasmaätzkammer von Oxford Instruments verwendet. Die Ionisierung des verwendeten SF_6/O_2 -Gasgemisches kann unabhängig voneinander mit einem kapazitiv (CCP) oder induktiv (ICP) gekoppelten Generator erzeugt werden. Der Vorteil eines rein induktiven Prozesses (ICP-Prozess) ist die Erzeugung von Nanotexturen ohne Ionenbeschuss der Oberfläche, im Gegensatz zu einem Prozess mit kapazitiver Plasmageneration (CCP-Prozess). Damit bietet der ICP-Prozess eine vielversprechende Methode zur Herstellung von hochabsorbierenden Si-Substraten mit adäquaten effektiven Lebensdauern für die Photovoltaik. Im Folgenden werden die Eigenschaften dieser beiden Prozesse verglichen und hinsichtlich PV-Anwendungen diskutiert.

Zur qualitativen strukturellen Untersuchung wurden REM-Untersuchungen auf CZ- Wafern durchgeführt (siehe Abb.1). Durch den CCP-Prozess wer-

den nadelförmige Texturen erzeugt mit einer Höhe von etwa 500 nm und einer Breite von etwa 100 nm bis 200 nm. Im Gegensatz dazu liegen die charakteristischen Dimensionen des ICP-Prozesses im sub- μm Bereich von etwa 500 nm Breite und 1 μm Höhe.

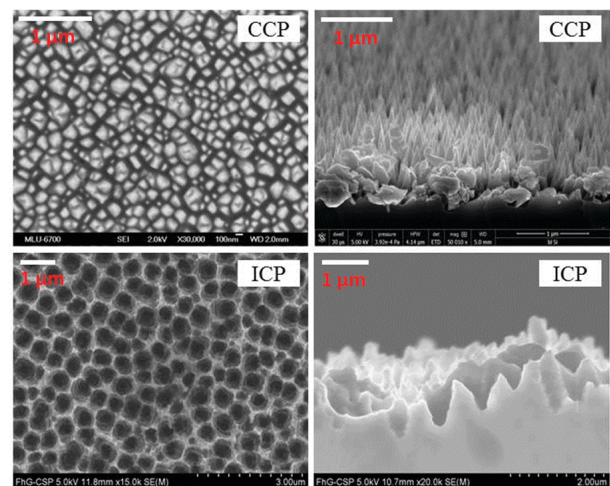


Abb. 1: REM Aufnahmen von CCP- und ICP- Strukturen (links: Aufsicht, rechts: Seitenansicht).

Die Reflexionspektren der plasmatexturierten Proben sind in Abb. 2 dargestellt, ebenso wie jene von nasschemisch texturierte Proben und einer unbehandelte Probe zum Vergleich. Hier zeigt sich die stark antireflektive Eigenschaft der plasmatexturierten Oberflächen, im Gegensatz zu den nasschemisch geätzten Wafern. Des Weiteren wird durch die kleineren CCP-Strukturen die Reflexion vor allem im kurzwelligen Bereich stärker unterdrückt als für die ICP-Texturen.

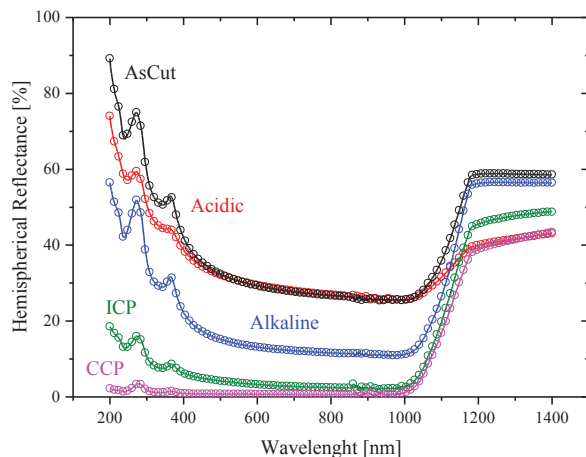


Abb. 2: Hemisphärische Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge, einer ascut Probe (Schwarz), nass-chemisch geätzten (Rot und Blau) sowie plasmatexturierten Proben: CCP (Magenta) und ICP (Grün).

Zur Passivierung wird ein ALD-Prozess (Beneq-Anlage) zur Abscheidung von Al_2O_3 verwendet[1], sowie ein PECVD-Prozess (Oxford Instruments) zur Abscheidung von SiN . Als Vorbehandlung werden die Wafer mit einem RCA-Verfahren gereinigt; nach der Passivierung werden sie getempert. In Abb. 3 sind die REM Aufnahmen nach der Passivierung von 2 Proben gezeigt. Für beide Prozesse wurde eine gleichmäßige Abscheidung erzielt.

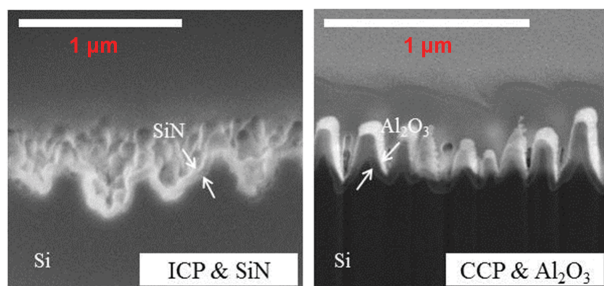


Abb. 3: REM-Bilder einer SiN passivierten ICP-Textur (links) und einer Al_2O_3 passivierten CCP-Textur.

Abb. 4 zeigt die effektive Lebensdauer gegen die Minoritätsladungsträgerdichte, gemessen mittels der QSSPC-Methode, von SiN - und Al_2O_3 -passivierten Proben (p-dotiertes FZ-Si, 2 Ωcm). Zwei Aussagen lassen sich formulieren: Die Al_2O_3 -Passivierung ist wesentlich effektiver als die SiN -Passivierung (etwa eine Größenordnung, gemessen

an den Referenzen), was durch die fest eingebauten negativen Ladungen im Al_2O_3 und die dadurch ausgelöste Feldeffekt-Passivierung erklärbar ist[1]. Des Weiteren ist die Lebensdauer der Proben, die mit dem CCP-Prozess geätzt werden, geringer als die der ICP texturierten Proben. Dieses Phänomen lässt sich durch eine höhere Oberflächenschädigung durch beschleunigte Ionen im Plasma während der CCP-Prozesse erklären. Damit bestätigt sich die Hypothese, dass mit einem ICP-Prozess die Defektbildung auf der Oberfläche während des Plasmaätzens minimiert wird.

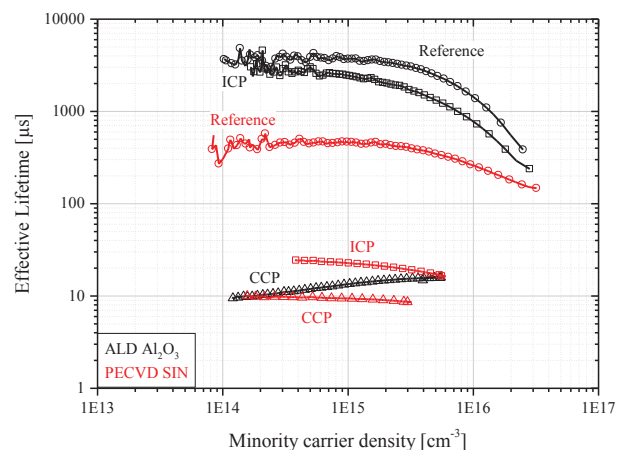


Abb. 4: Effektive Lebensdauer gegen die Minoritätsladungsträgerdichte von Al_2O_3 - (Schwarz) und SiN - (Rot) passivierten ICP- und CCP-Proben, sowie jeweils einer Referenzprobe.

[1] M. Otto, M. Kroll, Th. Käsebier, R. Salzer, A. Tünnermann, R.B. Wehrspohn. Applied Physics Letters **100** (19), 191603 (2012).

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts StrukturSolar (03SF0417A) durchgeführt. Partner sind die Hochschule Anhalt und die Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Relevante Veröffentlichungen 2014 im Rahmen des Projekts:

M. Gaudig, J. Hirsch, J. Ziegler, T. Schneider, M. Werner, A.N. Sprafke, N. Bernhard, R.B. Wehrspohn. 29th EU PVSEC. 885-888 (2014).

J. Hirsch, D. Lausch, N. Bernhard. 14th PSE Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany (2014).

Verminderung von Versetzungsclustern bei der Herstellung von multikristallinem Silicium für die Photovoltaik

Daniel Oriwol^{1,2,3}, Martin Kittler³, Hartmut S. Leipner²

¹ SolarWorld Innovations GmbH, 09599 Freiberg

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

³ JointLab IHP / BTU, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, 03013 Cottbus

Solarzellen aus multikristallinem Silizium haben neben monokristallinem Silizium einen hohen Marktanteil. Bei der Herstellung von multikristallinen Siliciumblöcken mittels gerichteter Erstarrung entstehen Kristalldefekte, welche den Wirkungsgrad der Solarzelle mindern [1]. Insbesondere Versetzungen bilden sog. Versetzungscluster, welche sehr hohe Defektdichten erreichen [2]. Das Verständnis über die Generation solcher Cluster im Kristallisationsprozess führt zu optimierten Herstellungsprozessen und damit zu höheren Zellwirkungsgraden.

Während der industriellen Fertigung von multikristallinen Siliciumwafern werden automatisierte Bildkontrollsysteme eingesetzt, welche der Qualitätssicherung dienen. Das Korngefüge der Wafer ergibt sich dabei aus der Durchleuchtung mit IR-Licht. Die Körner haben aufgrund ihrer variierenden Kristallorientierungen unterschiedliche Grauwerte. Eine makroskopische Verteilung der Versetzungsstrukturen erhält man durch das abfotografieren der Waferoberfläche direkt nach dem Texturätzvorgang. Die Versetzungscluster werden als dunkler Kontrast auf hellem Hintergrund sichtbar. Der Flächenanteil der dunklen Kontraste (DFA) ist ein guter Parameter für den Versetzungshaushalt eines Wafers und zeigt eine lineare Korrelation mit dem Solarzellenwirkungsgrad (Abb. 1).

Mit zunehmender Optimierung des Kristallisationsprozesses kann der DFA der Wafer und damit der Wirkungsgrad der resultierenden Solarzellen gesteigert werden (Abb. 2). Hauptsächlich Maßnahmen sind die Reduzierung radialer Temperaturgradienten und die Einstellung einer gleichmäßigen Wachstumsgeschwindigkeit bei einem gleichzeitig geringen, vertikalen Temperaturgradienten.

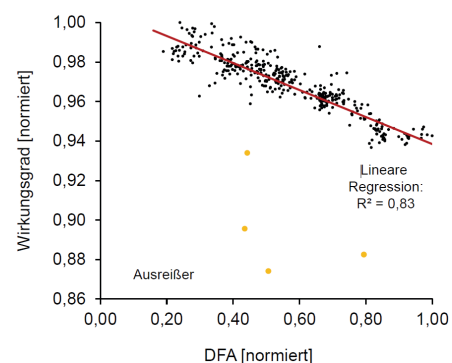


Abb. 1: Der Wirkungsgrad einer Solarzelle in Abhängigkeit von ihrem Defektflächenanteil.

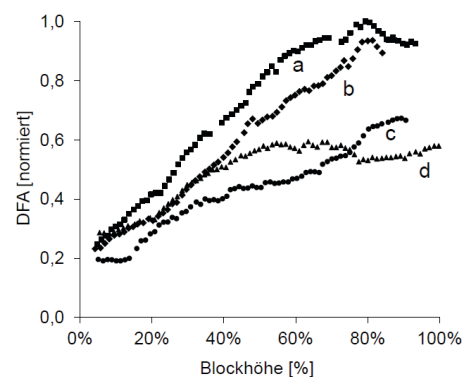


Abb. 2: a bis d) DFA über die Blockhöhe von vier unterschiedlichen Kristallisationsprozessen, dabei sind c und d optimierte Prozesse.

Die Verringerung des Defektflächenanteils resultiert aus einem Rückgang der Versetzungscluster während der Blockkristallisation (Abb. 3). Körner, welche sehr hohe Versetzungsdichten erreichen, neigen dazu, über die Blockhöhe ihren Querschnitt zu verringern, indem sie von defektarmen, benachbarten Körnern überwachsen werden. Orientierungsmessungen haben gezeigt, dass vor allem Körner mit einer Kristallorientierung von $\langle 110 \rangle$ pa-

rallel zur Wachstumsrichtung insbesondere dazu neigen, Versetzungscluster auszubilden und im Laufe des Prozesses überwachsen zu werden. Ein solcher Einfluss auf das Wachstumsverhalten der Körner kann nur dann eintreten, wenn die Versetzungen während der Kristallisation bereits an der fest-flüssig-Phasengrenze vorliegen.

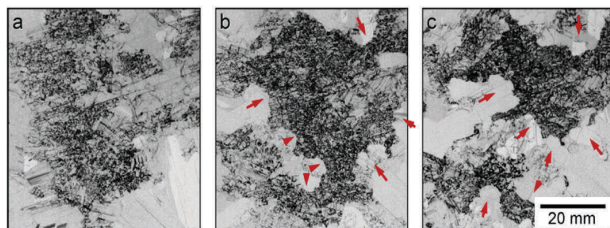


Abb. 3: a bis c) Kombination aus Korngefüge und Texturbildinformation als Sequenz über die Blockhöhe.

Strukturelle Untersuchungen mit White-Beam X-Ray Topography (WB-XRT) [3] und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), zeigen den Grundaufbau eines Versetzungsclusters. Die Versetzungen rearrangieren sich zu *pileups*, welche letztendlich Kleinwinkelkorngrenzen ausbilden (Abb. 4). Die mit TEM beobachteten Versetzungsabstände reichen von 900 bis zu 35 nm. Die Makroskopisch sichtbaren Versetzungscluster sind demnach aus einem Netzwerk aus solchen Kleinwinkelkorngrenzen aufgebaut (Abb. 5). Der Mittlere Abstand dieser Wände variiert, je nach Versetzungsdichte, zwischen 10 und 300 μm . Diese Defektstruktur beeinflusst das Wachstum des betreffenden Kornes in einer solchen Weise, dass es von defektarmen Nachbarkörnern überwachsen wird.

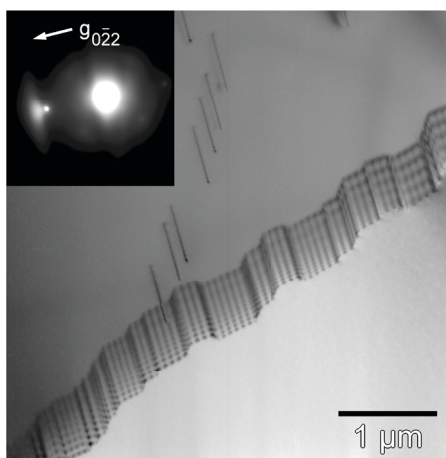


Abb. 4: TEM-Aufnahme (Hellfeld, Zweistrahlfall) aus einem Versetzungscluster.

Wird der beschriebene Effekt während der Kristallisation durch eine geeignete Prozessführung verstärkt, kann der Versetzungshaushalt des multikristallinen Blockes reduziert und letztendlich auch der Solarzellenwirkungsgrad angehoben werden.

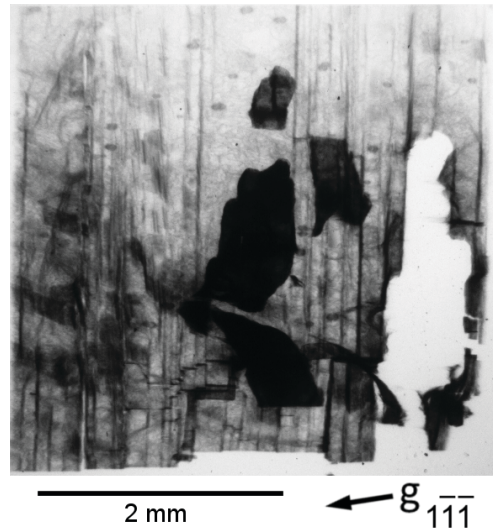


Abb. 5: WB-XRT-Topogramm: das Versetzungscluster im Bild unten rechts äußert sich durch einen Orientierungskontrast.

- [1] S. Würzner, R. Helbig, C. Funke, and H. J. Möller. J. Appl. Phys., **108** (2010):083516.
- [2] H. El Ghitani, M. Pasquinelli, and S. Martinuzzi. J. Phys. III, **3** (1993) 1941–1946
- [3] A. Danilewsky, R. Simon, A. Fauler, M. Fiedlerle, and K. Benz. Nucl. Instrum. Meth. B, **199** (2003) 71–74.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer Kooperation des IZM mit der SolarWorld Innovations GmbH durchgeführt. Weiter Partner sind das MPI Halle, die BTU Cottbus sowie das JointLab IHP/BTU. Die Autoren danken: A. N. Danilewsky, I. Ratschinski, W. Seifert und P. Werner.

Relevante Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

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

Versetzungsaktivität und Rissbildung in III–V-Verbindungshalbleitern

Ingmar Ratschinski^{1,2}, Hartmut S. Leipner², Frank Heyroth,² Wolfgang Fränzel³, Gunnar Leibiger⁴, Frank Habel⁴

¹Clausthaler Zentrum für Materialtechnik, Technische Universität Clausthal, 38678 Clausthal-Zellerfeld

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

³Fachgruppe Photovoltaik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

⁴Freiberger Compound Materials GmbH, 09599 Freiberg

Die Bildung und Ausbreitung von Versetzungen und Rissen in GaN-Kristallen wurde mittels mikroskopischer Methoden untersucht. Eingewachsene Versetzungen entstehen während der Züchtung von Kristallen und ihre Anzahl nimmt während des Kristallwachstums ab. Zudem wurden Versetzungen und Risse durch mechanische Deformation von GaN-Kristallen mittels einer Diamantspitze (Indenter) erzeugt. Die Eigenschaften von eingewachsenen und mechanisch erzeugten Versetzungen wurden untersucht und miteinander verglichen.

GaN ist aufgrund der direkten Bandlücke von 3,4 eV ein bedeutendes Material für optoelektronische Bauelemente. Das am meisten verwendete Substrat für die Herstellung von GaN-Schichten ist Saphir, doch die große Gitterfehlpassung führt zu hohen mechanischen Spannungen und der Bildung von eingewachsenen Versetzungen an der Grenzschicht von Substrat und GaN [1]. Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften von GaN könnten durch die Züchtung freistehender GaN-Kristalle verbessert werden. Ein Ansatz ist die Züchtung von GaN auf Saphir mittels Epitaxial Lateral Overgroth (ELOG) und die anschließende Ablösung der Kristalle mittels Selbstseparation [2]. Die Kontrolle der Versetzungsreduktion und des Bruchverhaltens erfordert jedoch detaillierte Kenntnisse von Versetzungen und Rissen. Zudem würde eine bessere Kenntnis von Versetzungen und Rissen auch dazu beitragen, die mechanische Bearbeitung von GaN-Einkristallen zu optimieren.

Die Firma Freiberger Compound Materials GmbH stellte für dieses Projekt freistehende GaN-Kristalle in *c*-Orientierung mit einer Materialstärke von 3 mm aus der aktuellen Forschung zur Verfügung. Die

Oberfläche der Kristalle wurde bei Raumtemperatur mit einer vierseitigen Diamantpyramide (Vickers-Indenter) im Lastbereich von 0,05 N bis 1,0 N deformiert. Eingewachsene und indentierungsbedingte Versetzungen wurden mittels Kathodolumineszenz (KL) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) parallel zur Oberfläche sowie im Querschnitt abgebildet. Die Bewegung von Versetzungen im Restspannungsfeld von Indentierungen wurde mittels Temperaturbehandlung und anschließender KL-Abbildung untersucht.

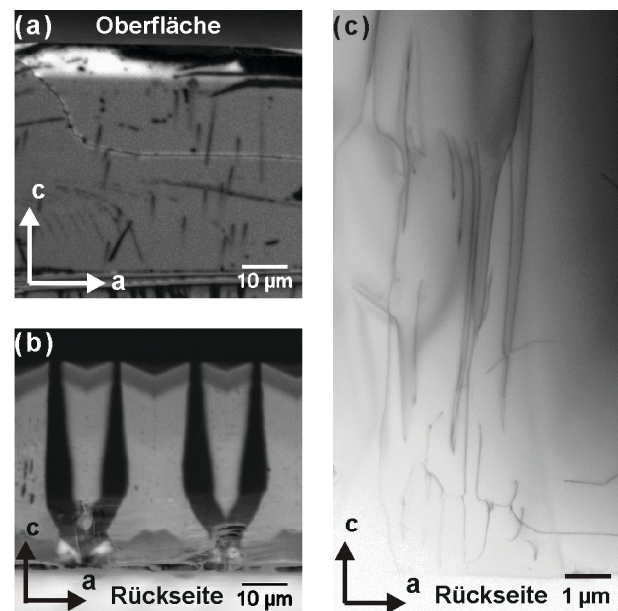


Abb. 1: Querschnittsuntersuchungen an GaN-Kristallen. KL-Aufnahmen (a) an der Oberfläche und (b) an der Rückseite. (c) TEM-Aufnahme von Versetzungen nahe der Rückseite eines GaN-Kristalls.

Zur Untersuchung der Eigenschaften entlang der Wachstumsrichtung wurden GaN-Kristalle im Querschnitt präpariert (Abb.1a, 1b). Die Rückseite der

GaN-Kristalle weist bis zu einem Abstand von etwa 40 μm einen sehr starken KL-Kontrast auf (Abb. 1b). Es lassen sich fünf Schichten mit verschiedenem KL-Kontrast unterscheiden. Die Schichten werden ausgehend von der Rückseite von langen, dunklen Kontrasten durchzogen. Diese Strukturen wiederholen sich periodisch entsprechend der ELOG-Strukturen auf der Rückseite der Kristalle. TEM-Querschnittsaufnahmen zeigen Versetzungen, die von der Rückseite des Kristalls ausgehen (Abb. 1c). Die Mehrheit der Versetzungen verläuft in **c**-Richtung, wobei in dem untersuchten Bereich überwiegend Versetzungen mit einem **a**-Typ auftreten. Benachbarte Versetzungen können im Verlauf des Kristallwachstums miteinander reagieren und so zu einer Reduktion der Versetzungsdichte führen.

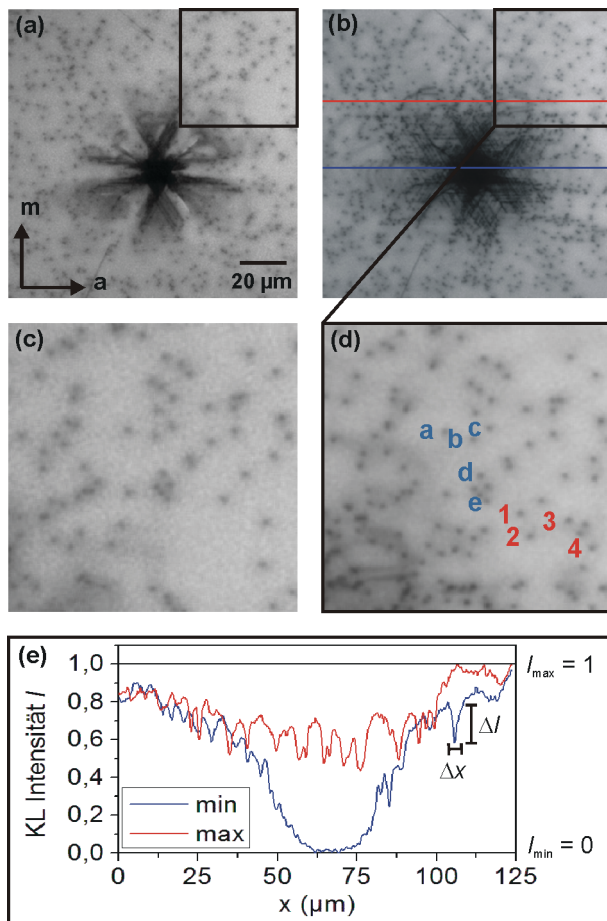


Abb. 2: KL-Kontrastuntersuchungen an Versetzungen (a) vor dem Ausheizen der Probe sowie (b) nach dem Heizschritt bei 600°C mit KL-Linienprofilen (rot, blau), (c) Ausschnitt von a sowie (d) Ausschnitt von b und Versetzungen (a-e, 1-4), (e) KL-Intensitätsprofile aus b mit ΔI und Δx einer Versetzung.

Die deformationsbedingten Versetzungen an Indentierungen in die (0001)-Oberfläche sind in Form von Versetzungsrosetten angeordnet bestehend aus sechs Armen von Versetzungen entlang der **a**-Richtungen (Abb. 2a). Die eingewachsenen Versetzungen sind statistisch verteilt und erscheinen als Punktkontraste an der Oberfläche. Der Heizschritt führt zu einer Bewegung von deformationsbedingten Versetzungen, wohingegen die eingewachsenen in fast allen Fällen unbeweglich sind (Abb. 2a-d). Dieses Ergebnis ist von großer Bedeutung für die Züchtung von Kristallen, da es zeigt das mechanische Spannungen selbst bei einer Temperatur von 600°C nicht durch die Bewegung von Versetzungen abgebaut werden können. Panchromatische KL-Untersuchungen bei Raumtemperatur (Abb. 2d, 2e) von eingewachsenen Versetzungen (a-e) und deformationsbedingten Versetzungen (1-4) zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede der Intensität ΔI und der Kontrastbreite Δx .

- [1] M. D. Drory, J. W. Ager III, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. Vol **69** (1996), 4044.
 [2] K. Tomita, T. Kachi, S. Nagai, A. Kojima, S. Yamasaki, M. Koike, Physica Status Solidi A **194**, (2002), 563.

Die Untersuchungen wurden durch ein Stipendium der Graduiertenförderung des Landes Sachsen-Anhalt unterstützt. Die TEM-Aufnahmen wurden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle durchgeführt. Partner sind die Freiburger Compound Materials GmbH sowie das Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle.

Relevante Veröffentlichungen 2014 im Rahmen des Projekts:

I. Ratschinski, Versetzungsaktivität und Rissbildung in Galliumarsenid und Galliumnitrid, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, eingereicht im Januar 2015.

Effect of crystallography on the extent of deformation in GaN single crystals

Panagiotis Kavouras^{1,2}, G.P. Dimitrakopoulos¹, Ingmar Ratschinski^{3,4}, Hartmut S. Leipner⁴, Gunnar Leibiger⁵, Frank Habel⁵, Philomela Komninou²

¹Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 54 124 Thessaloniki, Greece

²Department of Applied Sciences, Technological Educational Institute of Thessaloniki, P.O. Box 141, 57 400 Thessaloniki, Greece

³Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Technische Universität Clausthal, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

⁴Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle, Germany

⁵Freiberger Compound Materials GmbH, 09599 Freiberg, Germany

Processes governing plastic deformation and cracking at small contact scales have significant technological importance in the fabrication of GaN single crystals [1] that pose as alternative materials in the place of epitaxially grown GaN thin films. Thus, a detailed knowledge of the formation and propagation of dislocations and cracks is needed for the evaluation of mechanical properties, needed for growth and processing of freestanding GaN single crystals. c-plane (polar) and m-plane (non-polar) GaN single crystals were studied via indentation methods at the micro and nano-scale, with indentation loads ranging from 10^{-4} up to 4 N. Indentation-induced plastic deformation and fracture sequences were studied by optical microscopy and cathodoluminescence imaging.

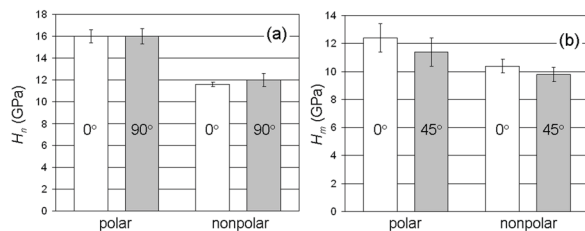


Fig. 1: (a) Nano-hardness and (b) micro-hardness results for polar and nonpolar GaN samples for both indenter orientations. Errors correspond to standard deviations.

Two orientations of the indenter tips were used, in order to study the effect of crystal anisotropy on the elastic, plastic and cracking behaviour. Polar GaN was harder at the nano-scale than nonpolar GaN, while marginally harder at the micro-scale (Figure 1). Pop-in discontinuities were narrower at polar

than at nonpolar GaN (Figure 2). Isotropic dispersion of indentation-induced dislocations at the polar and anisotropic at the nonpolar surface, reflects the fact that they propagate preferentially along basal planes in both cases (Figure 3).

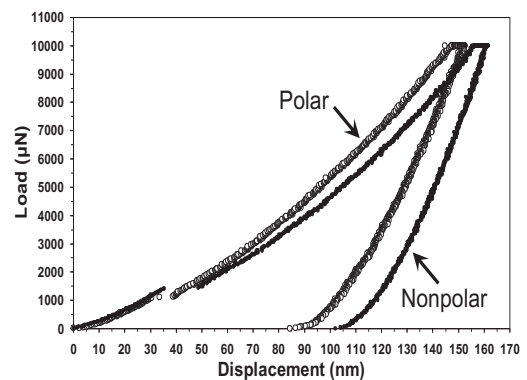


Fig. 2: Load-displacement curves for polar and nonpolar GaN single crystals, at 0° tip orientation.

Polar GaN was more susceptible to crack initiation compared to nonpolar, when indented with a Vickers indenter, while nano-indentation did not produce cracking in all cases. Micro-indentation fostered radial and lateral crack formation at both indenter orientations at polar GaN (Figure 3).

At some cases delayed lateral cracking was observed, where, lateral crack front started propagating several seconds after unloading, as verified by video captures. This behavior is in accordance with the fact that lateral cracks grow during the unloading half of the indentation cycle [2]. Non-polar GaN

presented anisotropic radial crack formation, while lateral cracking was suppressed (Figure 4).

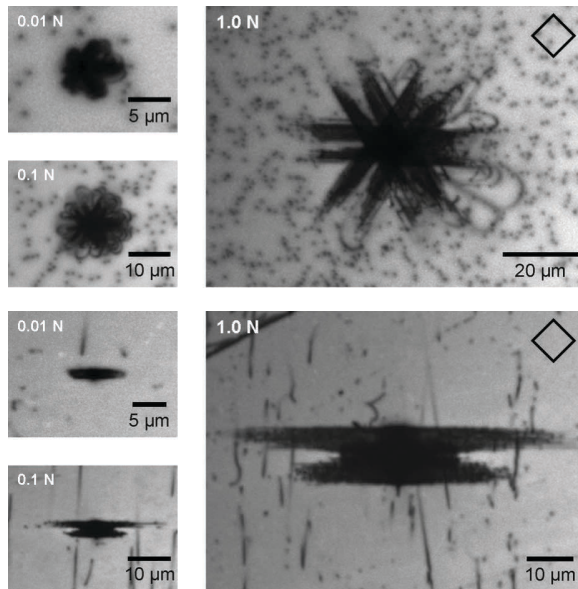


Fig. 3: CL imaging of dislocation propagation for polar (upper part) and nonpolar (lower part). Three indentation loads are presented, obtained with Vickers tip with the orientation shown in the right-hand corner.

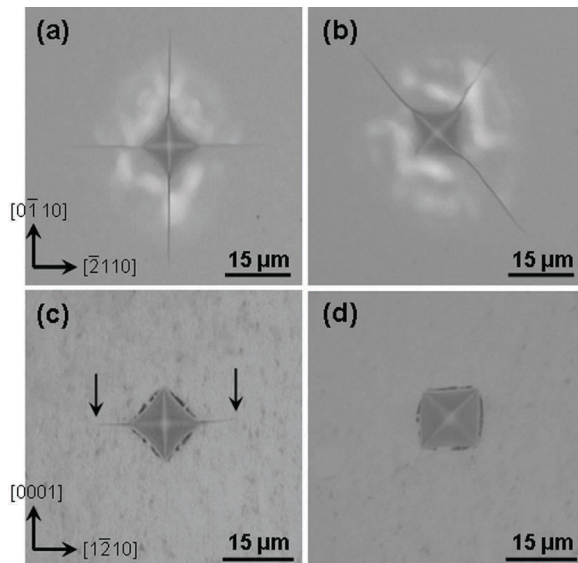


Fig. 4: Optical micrographs of characteristic indentation prints and fracture patterns for indentation tests at 1.5 N. Polar GaN surface at (a) 0° tip orientation and (b) 45° tip orientation. Nonpolar GaN surface at (c) 0° tip orientation and (d) 45° tip orientation. Black arrows at (c) indicate the end of the radial cracks propagating along the $[1\bar{1}10]$ direction.

[1] R. Nowak, M. Pessa, M. Suganuma, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, F. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2070.

[2] R.F. Cook, G.M. Pharr, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 787.

This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: ARCHIMEDES III. Investing in knowledge society through the European Social Fund.

Aperiodic SiSn/Si(001) Superlattices for Thermoelectric Applications

Alexander A. Tonkikh^{1,3}, Christian Eisenschmidt², Nikolay D. Zakharov³, H.S. Leipner⁴, and Peter Werner³

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

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

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

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

A study of structural properties of SiSn/Si(001) multilayers grown by molecular beam epitaxy is reported.

The efficient use of energy resources becomes one of the most important subjects under discussion in view of sustainable development of human community [1]. A particular problem is related to the increased production of waste heat. Specifically, this problem is important for Si-based electronics, where heat generation becomes one of the limiting factors of CMOS scaling [2]. Thermal energy recuperation to electricity could be achieved by thermoelectric converters. Due to a number of benefits such as cost efficiency and the environmental impact, Si-based thermoelectrics may find a considerable attention.

The increase in efficiency of thermoelectric conversion could be achieved by decreasing thermal conductivity via a layered structure. Si could be sandwiched in a multilayer with another material having a different atomic mass [3]. For instance, a high drop in thermal conductivity is expected, if Sn is layered with Si: the phonon path is disrupted efficiently due to a high Sn/Si mass ratio. Aperiodic multilayers may result in the additional reduction in the lattice thermal conductivity [3]. However, cubic phase SiSn alloys should not exist due to a low solubility of Sn in Si (< 0.1 at.%) according to the Sn-Si binary phase diagram [4]. Nevertheless, substrate-stabilized SiSn layers in Si could be synthesized under non-equilibrium conditions using molecular beam epitaxy (MBE).

In our experiments the SiSn heterostructures were grown on Si(001) substrates using MBE (SIVA45 setup by Riber). Si was evaporated using an e-gun, while Sn was evaporated from an effusion cell. The fluxes of Si and Sn were $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $1.26 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, correspondingly. The Sn-containing structures were placed between 30 nm thick buffer and capping Si layers. The first sample consisted of a 64-times repeated sequence of 0.5 ML Sn separated with 2-6 nm thick Si spacer layers. The thickness of Si layers was varied to obtain an aperiodic structure. This sample was grown at 200 °C. The second sample repeated the structure of the first sample, except of additional 30 nm thick Si insertions grown at 450 °C. These Si insertions separated stacks containing eight Sn layers each. The surface of the samples was monitored *in situ* using reflection high energy electron diffraction (RHEED).

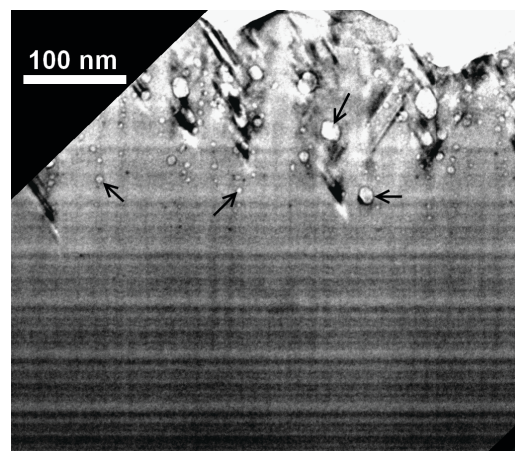


Fig. 1: Cross-section TEM-image of the first sample. Dark arrows show nanovesicles.

A general phenomenon during epitaxial growth of materials having different atomic radii is segregation. In case of the SiSn growth, Sn segregation takes place [5]. The MBE growth at decreased temperatures implies that the segregation is kinetically controlled leading to a decrease in the segregation coefficient with temperature [6]. Therefore, higher Sn fractions could be achieved in SiSn layers at lower temperatures. However, the decrease in the growth temperature results in the breakdown of the Si epitaxial growth. Thus, a trade-off between the incorporation of Sn and the sustainable epitaxial growth results in a narrow range of appropriate growth temperatures.

Figure 1 shows a TEM image of the first sample. SiSn layers are seen as dark horizontal stripes. The thickness of SiSn layers amounts to 1.5 nm manifesting the increase in the initial thickness of the deposited Sn layer. In this sample the SiSn multilayer becomes amorphous after a certain thickness and contain nanovesicles. This process begins with the formation of stacking faults, which are observed after approximately 230 nm of low temperature growth. Then, after the deposition of additional SiSn multilayers material becomes amorphous, which has been observed *in situ* by RHEED as well.

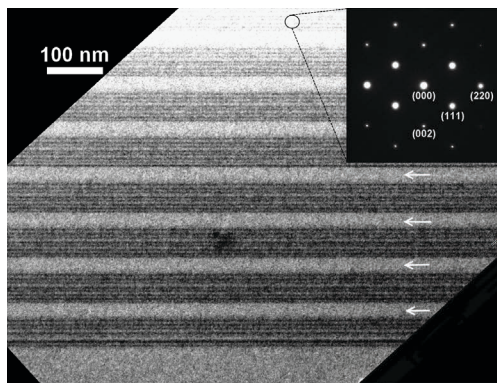


Fig. 2: Cross-section TEM-image of the second sample. White arrows show Si insets grown at elevated temperature. The inset represents an electron diffraction pattern taken in the crystallographic $\langle 110 \rangle$ direction in the upper part of the structure

In order to ensure the sustainable epitaxial growth of SnSi/Si multilayers we applied the temperature-modulated regime in the second sample. In this

sample, TEM investigations did not reveal stacking faults or the appearance of an amorphous phase. An overview TEM image of this sample is shown in Fig.2. The electron diffraction pattern in the inset of Fig.2 reveals the typical reflections of the diamond lattice. The additional $\{002\}$ reflections, which are forbidden in Si, are caused by the SiSn solid solution. Despite the increased temperature during growth of Si insertions (450 °C), the SiSn layers remained flat. Thus, the critical temperature for the Sn precipitation has not been reached.

To conclude, cubic phase SiSn/Si multilayers have been grown epitaxially on Si substrates by means of temperature-modulated MBE. As-grown SnSi multilayers have revealed a defect-free crystalline structure with Sn fractions far above the solubility limit. We have shown that the amorphization of SiSn layers grown at low temperatures could be avoided, if Si insertion layers were added at elevated temperatures (450 °C). This method developed for the deposition of SiSn multilayers may result in new SiSn-based materials with a higher thermoelectric figure of merit in comparison with conventional thermoelectrics.

- [1] A.M. Omer, Renewable and Sustainable Energy Reviews **12** (2008) 2265.
- [2] H. Alam, S.Ramakrishna, Nano Energy **2** (2013) 190.
- [3] A. Frachioni, B. E. White, Jr., J. Appl. Phys. **112** (2012) 014320.
- [4] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Eds., Binary alloy phase diagrams/ASM International. 2nd ed., Ohio: Materials Park, 1990, Vol. 2, p. 3362.
- [5] K.S. Min, H.A. Atwater, Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 1884.
- [6] C.B. Arnold, M.J. Aziz, Phys. Rev. B **72** (2005) 195419.

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

Publications in the frame of the project 2014:

A.A. Tonkikh, N.D. Zakharov, C. Eisenschmidt, H.S. Leipner, P. Werner, "Aperiodic SiSn/Si Multilayers for Thermoelectric Applications", Journal of Crystal Growth, **392**, 49-51 (2014).

Saphir/Silizium-Hybriddünnschichten hoher thermoelektrischer Güte für Anwendungen bei Raumtemperatur

Markus Trutschel^{1,2}, Peter Werner² und Hartmut S. Leipner¹

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

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

Die automatisierte Datenverarbeitung verlangt nach ausgefeilten Messtechnik- und Sensorlösungen, insbesondere auch an schwer zugänglichen Orten. Eine ausreichende Betriebssicherheit kann dabei nur durch eine wartungsfreie, kontinuierliche Stromversorgung gewährleistet werden. Durch den geringen Energiebedarf erscheinen hier Mikro-thermoelektrische Generatoren (μ TEGs) als die ideale Lösung. Hierzu wird ein sehr preiswertes, ungiftiges Material hoher thermoelektrischer Güte ZT benötigt, welches auf klassischer Siliziumtechnologie basiert. Si/Al₂O₃-Hybriddünnschichten erfüllen diese Kriterien und zeichnen sich zudem als besonders geeignet für Anwendungen im Raumtemperaturbereich ab.

Als besonders interessant an diesen siliziumbasierten Hybridschichten ist dabei die Synthese anzusehen. Das Schichtwachstum basiert auf einem selbstorganisierten Prozess, welcher in einfacher Weise durch Einstellung der Syntheseparameter beeinflusst werden kann. Dies ermöglicht eine gezielte Einstellung gewünschter Schichteigenschaften, wobei der zugehörige Größenbereich unkritisch gegen typische herstellungsbedingte Prozessschwankungen ist. Die eingesetzten Materialien und Chemikalien beschränken sich auf Silizium, Aluminium, Sauerstoff und Helium sowie Phosphor- und Salpetersäure zur weiteren Prozessierung. Alle sind gut verfügbar und stellen unter modernen Produktionsbedingungen keine Gefahr für Mensch und Natur dar. Zudem lässt sich das Material mittels Siliziumtechnologie prozessieren. Ein zeit- und kostenaufwendiges mechanisches Zusammensetzen einzelner Thermoelemente zu einem TEG kann somit durch einen schnellen und preiswerten Strukturierungsprozess ersetzt und

außerdem direkt mit auf der Messplatine integriert werden.

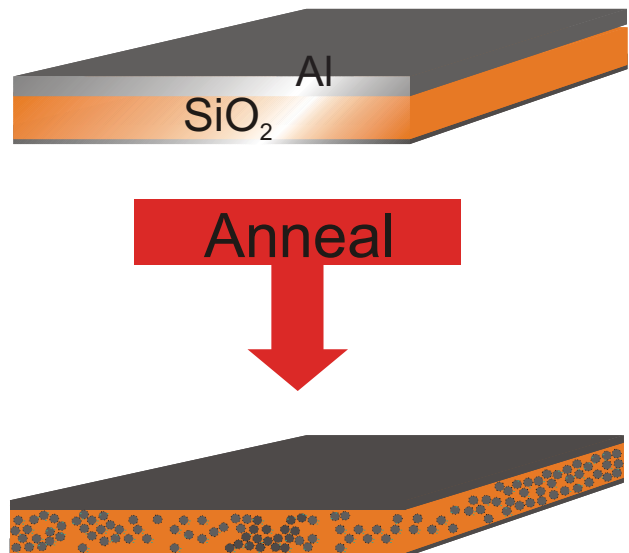


Abb. 1: Schematische Darstellung der untersuchten Festkörperreaktion. Die Art des Siliziumoxids wirkt sich dabei stark auf die Struktur des Reaktionsproduktes aus.

In Abb. 1 ist die zugrundeliegende Synthese schematisch dargestellt. Auf ein Substrat mit einer Siliziumoxidoberfläche wird Aluminium aufgedampft. Dabei hat sich gezeigt, dass die Art der Aufbringung Unterschiede in der entstandenen Schicht mit sich bringt. Hier soll ausschließlich auf die Synthese mittels aufgedampften Aluminiums eingegangen werden.

Folgende Siliziumoxide als Ausgangsprodukt der physicochemischen Festkörperreaktion wurden untersucht: Quarzglas (FS) als modellhaftes Idealsystem, thermisch oxidiertes Silizium (TOS) als anwendungsnahes Idealsystem, thermisch aufgedampftes Siliziumdioxid als preiswerte Alternative sowie Fensterglas als Beispiel für großflächige Anwendungen. Auf die genannten Substrate wurde

im Anschluss bei einer Temperatur von 250°C Aluminium aufgedampft.

Diese Schichtstrukturen wurden im Anschluss bei 580°C unter 800mbar Heliumatmosphäre in einem Quarzrohr-Retortenofen gebacken. Dabei reagieren die Schichten in folgender Weise:

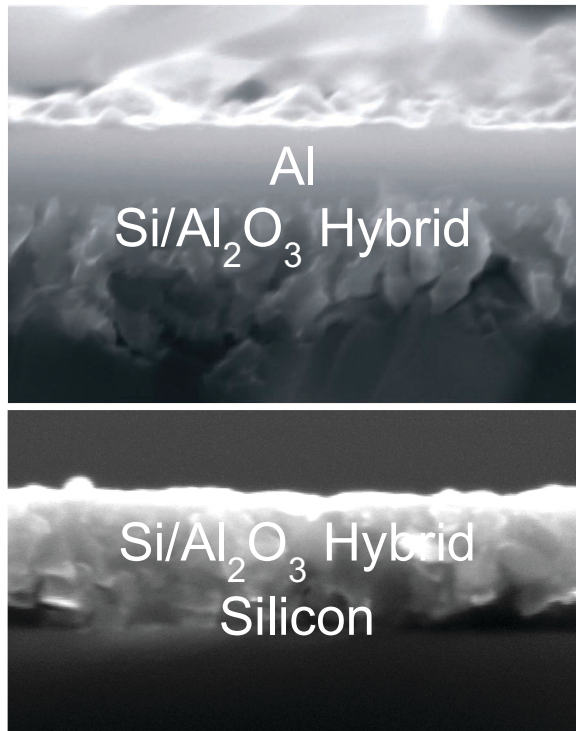
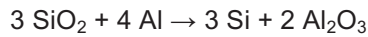


Abb. 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der entstandenen Dünnschicht nach verschiedenen Stadien der Reaktion.

In Abb. 2 ist gezeigt, wie sich das Reaktionsprodukt nach verschiedenen Backzeiten verhält. Es konnte gezeigt werden, dass die gewünschte Schichtdicke wie folgt eingestellt werden kann: Einerseits durch Vorgabe einer Siliziumoxidschichtdicke, ist das Oxid verbraucht endet die Reaktion (siehe Abb. 2 rechts). Dies geht analog auch durch Vorgabe der Aluminiumschichtdicke. Andererseits kann die Backzeit begrenzt werden (siehe Abb. 2 links). Zurückgebliebenes Aluminium kann in jeden Fall durch chemisches Ätzen in einer Mischung aus Phosphorsäure, Salpetersäure und Wasser entfernt werden. Es bieten sich somit für technische Anwendungen viele Möglichkeiten des

Layoutdesigns und diese Syntheseform eignet sich in besonderer Weise für die siliziumbasierte Elektronikproduktion.

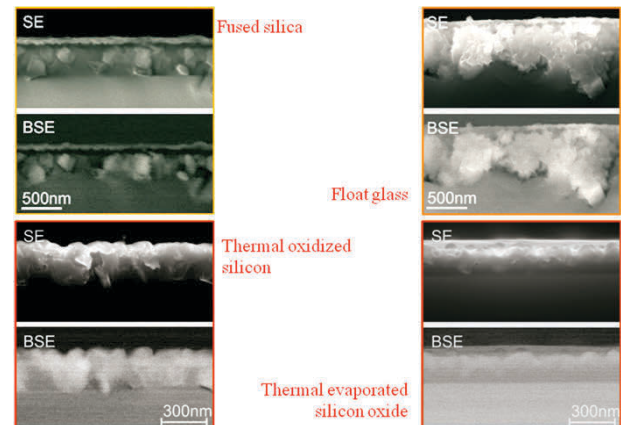


Abb. 3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der zu den verwendeten Siliziumoxidschichten als Ausgangsprodukte zugehörigen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Hybridschichten nach vollständig abgeschlossener Festkörperreaktion.

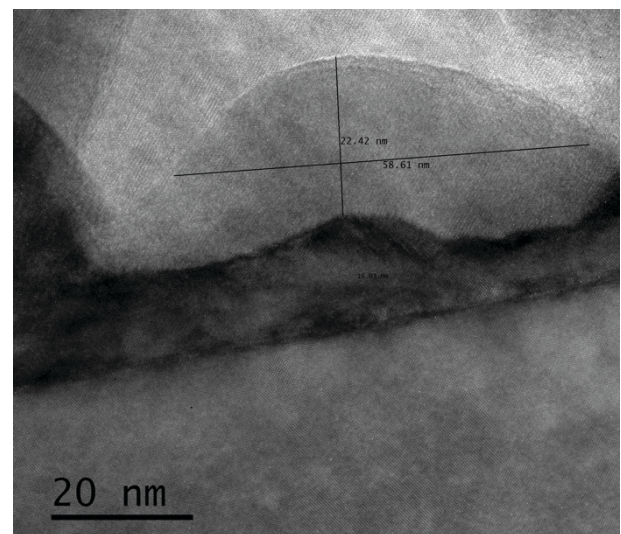


Abb. 4: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer aus TOS entstandener Hybridschicht.

Als besonders gut für thermoelektrische Anwendungen geeignet erscheint dabei das Reaktionsprodukt aus TOS und Aluminium. Dies liegt an seiner Nanostruktur aus Saphirpartikeln welche von Silizium umgeben sind (siehe Abb. 4). Diese hat eine deutlich reduzierte Wärmeleitfähigkeit, während die Siliziumkanäle für einen hohen *power fac-*

tor sorgen. Im Ergebnis erhält man eine Güte $ZT > 0.8$ bei Raumtemperatur (siehe Abb. 5).

Si/Al₂O₃ Hybridschichten sind somit sehr gut für die thermoelektrische Anwendung geeignet. Sie haben eine ausreichende Performance, sind preiswert zu synthetisieren und vollständig in die heutige Siliziumtechnik integrierbar.

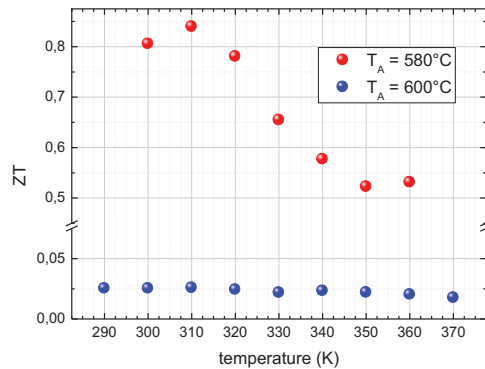


Abb. 5: Saphir/Silizium-Hybridschichten zeigen eine hohe thermoelektrische Güte, welche stark von der Synthesetemperatur T_A abhängt.

Nanokomposit-Superkondensatoren der nächsten Generation

Martin Diestelhorst², Tino Band², Hartmut S. Leipner¹, Jens Glenneberg¹, Stefan Ebbinghaus³

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

²Institut für Physik, Fachgruppe Oxidische Grenzflächen, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

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

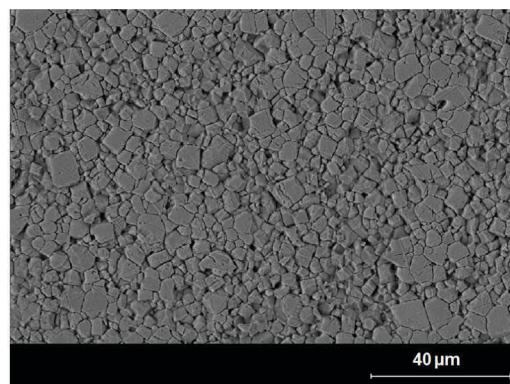
Die Zusammenarbeit zwischen der Fachgruppe Oxidische Grenzflächen des Instituts für Physik, dem Bereich Anorganische Chemie des Instituts für Chemie und dem Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften im Jahr 2014 bestand in der Herstellung und Charakterisierung von dielektrischen Materialien zur Nutzung als Energiespeicher für alternative Energieerzeugung.

Im IZM wurden Proben mit Elektroden versehen und mit mikroskopischen Methoden charakterisiert, die zuvor im Institut für Chemie mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Im Institut für Physik wurden die Proben hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften charakterisiert.

Ziel der Zusammenarbeit, die auch 2015 weitergeführt wird, ist, Materialien zu finden, die als Dielektrika in Kondensatoren eingesetzt werden können, um effektive Energiespeicher mit hoher Energiedichte und hoher Leistungsdichte zu erhalten, die einerseits geeignet sind, als Zwischenspeicher der stark schwankenden Energieangebote an Wind- und Sonnenenergie zu dienen, andererseits hinreichend klein und leicht sind, um als Energiequellen für Antriebe in Elektrofahrzeugen einschließlich PKW Verwendung zu finden.

Die Ergebnisse wurden genutzt, um Folgeanträge für die Fortsetzung eines Projektes SuperKon zu stellen. Zudem wurden die Ergebnisse auf der DPG-Frühjahrstagung 2015 in Berlin präsentiert [1].

Abbildung 1 zeigt beispielhaft eine Gefügeaufnahme eines der erzeugten Materialien.



BSE- Aufnahme, Oberfläche, MC 07 S8

Abb. 1. Gefügeaufnahme einer Probe zur Untersuchung dielektrischer Eigenschaften

In der Abbildung 2 ist erkennbar, dass das Material eindeutig ferroelektrische Eigenschaften aufweist, was an der sich mit steigender Feldstärke immer stärker ausbildenden Hysterese erkennbar ist.

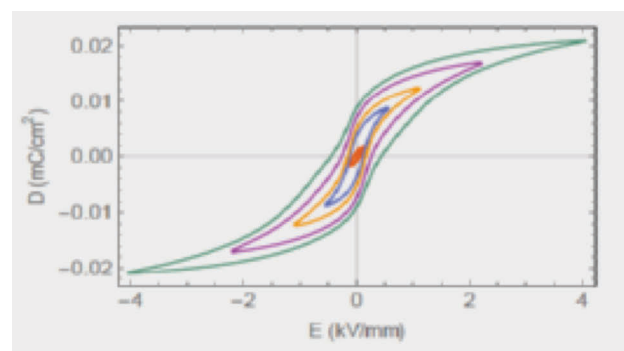


Abb. 2. Ferroelektrische Hysterese einer Keramik auf Bariumtitanatbasis

Abbildung 3 zeigt die aus diesen Hysteresekurven ermittelten Anteile von gespeicherter Energie und entsprechenden Verlusten. Man erkennt, dass ein nicht unerheblicher Anteil von Energie für das Polen des Materials verwendet wird, der nicht ohne

weiteres wieder genutzt werden kann. Ziel der Untersuchungen ist, den nutzbaren Anteil an der Gesamtenergiebilanz durch gezielte Herstellungsmethoden zu optimieren. Die Zusammenarbeit der drei Fachgruppen dient einer umfassenden Erforschung des Zusammenspiels von der Materialzusammensetzung, der Struktur und der letztendlich entscheidenden dielektrischen Eigenschaften.

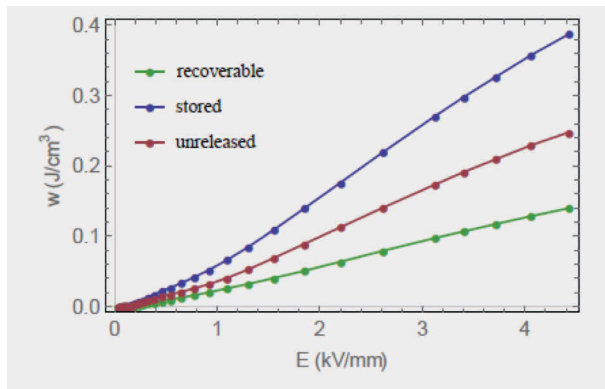


Abb. 4. Aufgewendete Energie (blau), nutzbarer Energieanteil (grün) und Verlustanteil durch Hysterese für eine Keramik auf Bariumtitanatbasis

[1] Tino Band, Martin Diestelhorst, Mandy Zenkner, Hartmut Leipner, Stefan Ebbinghaus and Albrecht Rost: Dielectric, ferroelectric, and energy density properties of barium titanate based ceramics, Poster DPG-Frühjahrstagung, Berlin 2015.

Herstellung und Charakterisierung von Festkörperdünnschichtbatterien

Jens Glenneberg¹, Frederieke Langer¹, Robert Kun¹, Hartmut S. Leipner²

¹Innovative Sensor- und Funktionswerkstoffe Nachwuchsgruppe, Universität Bremen, 28359 Bremen

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

Durch den ständig wachsenden Energiebedarf der Gesellschaft steigt die Nachfrage nach leistungsstarken Speichertechnologien stetig an. Lithiumionenbatterien stellen aufgrund ihrer guten Energiedichten eine ausgezeichnete Möglichkeit dar diesen hohen Anforderungen gerecht zu werden. Hierbei sind Festkörperlithiumionenbatterien als chancenreichste Klasse der Lithiumionentechnik anzusehen. Zum einen können Sicherheitsrisiken, wie das Auslaufen des leicht entflammaren Elektrolyten ausgeschlossen werden und zum anderen kann der Anteil von elektrochemisch inaktivem Material (aufwendiges Gehäuse, Verpackung, Separator) drastisch reduziert werden. So lassen sich die bereits überdurchschnittlichen Energiedichten weiter steigern und die bis dato engen Betriebsgrenzen des Flüssigpendants überwinden [1].

Um eine komplette Festkörpervollzelle zu realisieren, ist es notwendig den Flüssigelektrolyten durch einen festen Lithiumionenleiter zu ersetzen. Einer der vielversprechendsten Kandidaten ist hierbei kubisches Lithiumlanthanzirkonoxid (LLZO). Dieses granatähnliche Material besitzt eine relativ hohe Lithiumionenleitfähigkeit von 10^{-4} S/cm und ist gegenüber metallischem Lithium, welches in der späteren Zelle als Anode verwendet wird, stabil. Durch den Einsatz von metallischem Lithium als Anode und einer entsprechenden Hochvoltkathode ist es möglich die Zellspannung der fertigen Batterie drastisch zu erhöhen und somit die Energiedichte weiter zu verbessern.

Die Synthese des Materials erfolgte durch die Innovative Sensor- und Funktionswerkstoffe Nachwuchsgruppe der Universität Bremen. Bisherige Synthesewege beruhten hauptsächlich auf energie- und zeitaufwendigen Festkörperphasenreakti-

onen oder aber auf nasschemischen Reaktionen bei denen große Mengen nitrose Gase produziert werden. Der Nachwuchsforscherguppe gelang es einen neuen Syntheseweg zu finden der die Vorteile der Festkörper- und der Nasschemiereaktion vereint. So konnten bei bereits niedrigen Temperaturen von 850 °C große Mengen, phasenreines kubisches LLZO (Abb. 1) in kurzer Zeit synthetisiert werden.

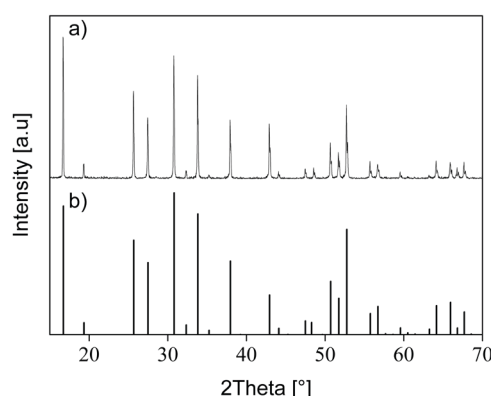


Abb. 1: Pulver-XRD a) kalziniertes, kubisches LLZO-Pulver b) simuliertes LLZO Diffraktogramm (JCPDS # 80-0457)

Um eine effektive Batteriezelle zu bauen muss sich eine möglichst dünne Elektrolytschicht zwischen Anode und Kathode befinden. Diese dient ausschließlich dazu, die Lithiumionen beim Laden und Entladen zu leiten und die beiden Elektroden voneinander zu trennen, sodass kein Kurzschluss entsteht. Für das Abscheiden der Elektrolytschicht bieten sich bevorzugt physikalische Abscheidungsverfahren an. Insbesondere die Pulsed Laser Deposition (PLD) zeigt beste Ergebnisse, da die komplexe Stöchiometrie des LLZO beim Übertragen auf ein geeignetes Substrat erhalten bleibt. Erste Versuche zur Abscheidung von LLZO auf einem SrTiO_3 -

Substrat (STO) wurden am IZM ausgeführt und zeigen gute Ergebnisse. Mit Hilfe der Focused Ion Beam (FIB) –Technik konnte die abgeschiedene die ungefähr 300 nm dicke LLZO-Schicht visualisiert werden (Abb. 2).

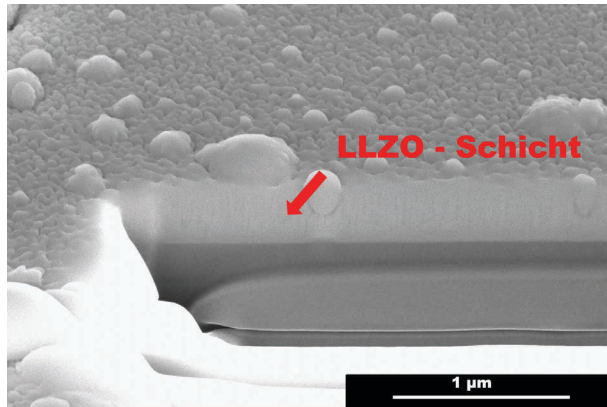


Abb. 2: FIB-REM Aufnahme einer mittels PLD abgeschiedenen LLZO Schicht auf STO

Zukünftige Arbeiten werden die vollständige Charakterisierung der LLZO-PLD Schicht beinhalten. Zunächst sollen die Ionenleitfähigkeit sowie die genaue Zusammensetzung bestimmt werden. Des Weiteren soll der Einfluss des verwendeten Substrates auf die Kristallinität sowie Stöchiometrie des abgeschiedenen Films untersucht werden. Abschließend soll der Elektrolyt mit Elektroden versehen und typische Zellparameter, wie die Zyklenstabilität oder die Lebensdauer der Zelle geprüft werden.

[1] Takada K, *Acta Mater.* 61 (2013) 759–70.

Untersuchungen an multiferroischen Kompositen

R. Köferstein, N. Quandt, T. Walther, S.G. Ebbinghaus

Institut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle

Multiferroische Materialien weisen mindestens zwei ferroischen Ordnungen auf, wie z. B. Ferrimagnetismus und Ferroelektrizität. Durch Kopplung dieser Ordnungsphänomene in multiferroischen Verbindungen oder Kompositen ergeben sich interessante Anwendungsmöglichkeiten [1]. Zum Beispiel erlaubt die magnetoelektrische (ME) Kopplung ein Schreiben oder Auslesen von magnetischen Informationen mittels elektrischer Felder [2].

Magnetoelektrische Kopplungsphänomene in heterogenen oxidischen Komposit-Systemen lassen sich durch die chemische Zusammensetzung der beteiligten Komponenten, ihre Kristallstruktur sowie die Größe und Güte der oxidischen Grenzfläche beeinflussen.

In den von uns untersuchten zweiphasigen multiferroischen Kompositen werden BaTiO_3 als Ferroelektrikum und Eisen-Spinelle als Ferrimagnetika eingesetzt. Die einzelnen Komponenten können hierbei durch unterschiedliche Konnektivitäten verbunden sein. In 2-2 Kompositen sind beide Oxide schichtartig angeordnet, während in 0-3 Kompositen ferrimagnetische Partikel in einer ferroelektrischen Matrix eingebettet vorliegen.

Die Herstellung von 2-2 Kompositen erfolgt in unseren Arbeiten über einen Spin-Coating Prozess. Hierbei werden Precursurlösungen für BaTiO_3 und $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) auf ein Pt-beschichtetes Si-Substrat durch Rotationsbeschichtung aufgetragen und thermisch in die Oxide umgewandelt. XRD und IR Untersuchungen belegen die Ausbildung von phasenreinen Ferriten und BaTiO_3 . Abbildung 1 zeigt eine REM Aufnahme eines 2-2 Komposits aus BaTiO_3 und CoFe_2O_4 . Gut zu erkennen ist, dass die Ferritschicht aus säulenförmigen Partikeln besteht, während die BaTiO_3 Partikel eine globulare Form aufweisen. Die mit je fünf einzelnen

Rotationsbeschichtungsschritten hergestellten Lagen sind jeweils etwa 100-150 nm dick.

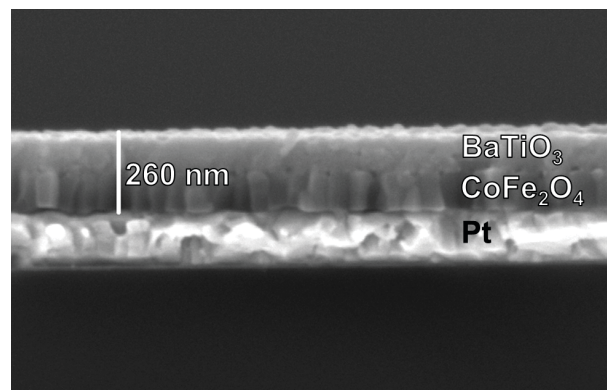


Abb. 1: REM Querschnittsaufnahme eines 2-2 Komposits aus BaTiO_3 und CoFe_2O_4 .

Die Texturierung der Ferritpartikel zeigt sich auch in einem anisotropen magnetischen Verhalten (Abb. 2). Magnetische Messungen parallel und senkrecht zur Schichtebene zeigen gleiche Sättigungsmagnetisierungen aber unterschiedliche Koerzitivfelder und Remanenzmagnetisierungen. Die magnetisch weiche Achse steht dabei senkrecht zur Schichtebene.

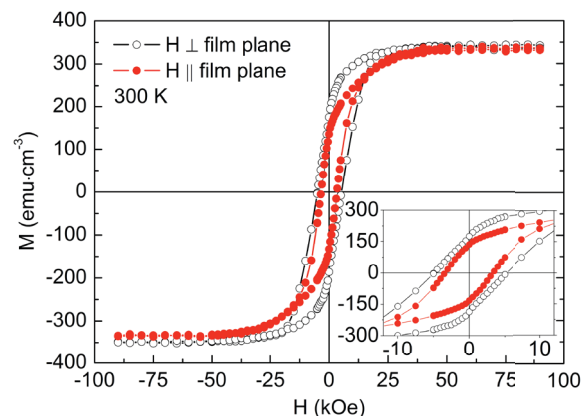


Abb. 2: Magnetische Messungen an einem BaTiO₃/CoFe₂O₄ 2-2 Komposit.

Die ferroelektrischen Eigenschaften wurden mittels Polarisationsmessungen untersucht. Die Strom-Spannungskurven zeigen deutliche Schaltpeaks, was den ferroelektrischen Charakter der hergestellten 2-2 Komposite belegt (Abb. 3).

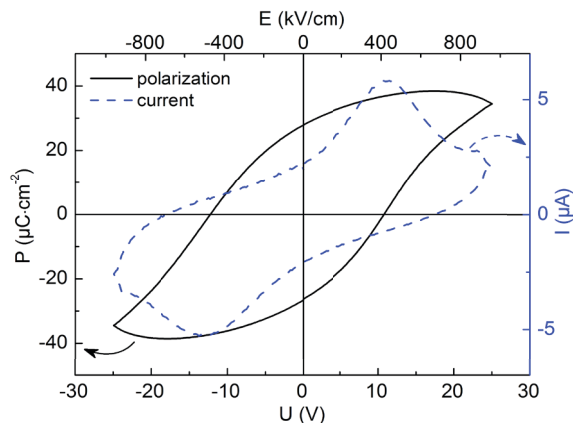


Abb. 3: Polarisationskurve und Strom-Spannungskurve eines BaTiO₃/CoFe₂O₄ 2-2 Komposits ($\nu = 250$ Hz).

0-3 Komposite wurden über Soft-Chemistry Verfahren hergestellt. Durch geeignete Wahl der Syntheseparameter konnte die Entstehung von Nebenphasen wie BaFe₁₂O₁₉ unterdrückt werden. Die so erhaltenen nanoskaligen Pulver wurden gepresst und zu Keramiken gesintert. Abbildung 4 zeigt die Rückstreuenaufnahme einer BaTiO₃/MgFe₂O₄ Keramik, in der die Ferritpartikel von BaTiO₃-Partikeln umgeben sind. Die Korngrößenverteilung und insbesondere die Kontaktflächen zwischen den beiden Phasen sind entscheidend für die Ausbildung einer magnetoelektrischen Kopplung. EDX Messungen belegen, dass es nur bei hohen Ferritanteilen zu deutlichen Diffusionsprozessen zwischen den Spinell- und BaTiO₃-Partikeln kommt. Das Kornwachstum wurde mit REM verfolgt und zeigt, dass bei hohen Sintertemperaturen die Ferritpartikel stark wachsen während die Größe der BaTiO₃ Körner sich nur wenig ändert.

Die Messung der dielektrischen Eigenschaften belegt eine deutliche Abhängigkeit von der

Sintertemperatur (Abb. 5). Der Anstieg der Permittivitäten ist hauptsächlich auf die Dichtezunahme der Keramiken zurückzuführen. Zusätzlich verringert sich die Frequenzabhängigkeit der Permittivität mit steigender Sinter Temperatur.

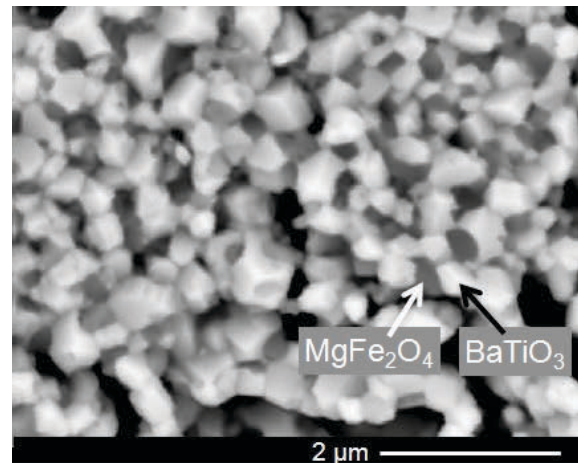


Abb. 4: REM-BSE-Aufnahme einer BaTiO₃/MgFe₂O₄ Kompositkeramik.

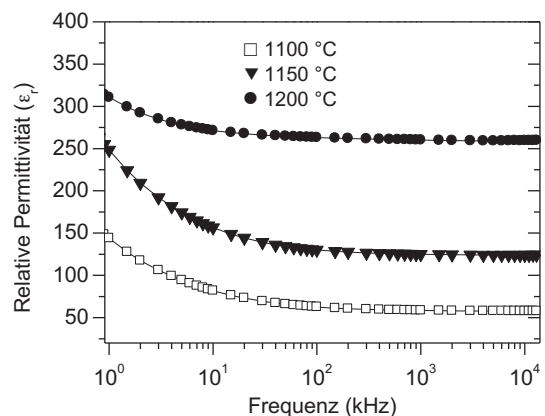


Abb. 5: Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität von BaTiO₃/MgFe₂O₄-Kompositkeramiken (30 % Ferritanteil) gesintert bei unterschiedlichen Temperaturen.

[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 SFB 762 „Funktionalität oxidischer Grenzflächen“ durchgeführt.

Relevante Veröffentlichungen 2014 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

R. Köferstein, T. Buttlar S. G. Ebbinghaus, J. Solid State Chem. **217** (2014) 50.

R. Köferstein, T. Walther, D. Hesse, S. G. Ebbinghaus, J. Solid State Chem. **213** (2014) 57.

Spectroscopic ellipsometry of layer-by-layer nanofilms consisting of thiolated chitosan and thiolated chondroitin sulfate

Pegah Esmaeilzadeh¹, Bodo Fuhrmann², Frank Heyroth², Thomas Groth¹

¹ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Pharmazie, AG Biomedizinische Materialien, D-06099 Halle

² Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften (IZM), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

Changes in layer thickness of modified silicon surfaces was determined by spectroscopic ellipsometry (M-2000V, J.A. Woollam Company, Lincoln, NE, USA) equipped with WVase32 software for evaluating the experimental data. The objective of this optical characterization technique is to determine the physical dimensions of the multilayer stacks of thin films of thiolated chitosan (t-chi) and thiolated chondroitin sulfate (t-CS) and the interfaces between those layers.

Ellipsometric angles Δ and Ψ describe the changes of polarized light upon reflection from a planar sample surface. Compared to fitting individual n (refractive index) and k (extinction coefficient) values (generically called optical constants) at every wavelength, the Cauchy relationship was employed. Thereby, for all polyelectrolyte multilayers (PEM) a mean refractive index of 1.41 was used. The set of data were obtained over angles of incidence range of 55° to 70° . Measurements were performed in duplicate, while in each sample 5-7 spots in different locations on the surface were measured. At the end, final mean and standard deviation were calculated. Oxi-SiO₂ wafers (Siltronix, France), cleaned with RCA 1 procedure and an oxide layer thickness of 1.632 nm were used as substrates.

Figure 1 shows the calculated layer thickness of the terminal layers of PEM stacks in model systems of modified polymers before and after post-oxidation treatment (pH=7.4). As the thickness of the multilayers was roughly less than 10 nm, fitting n , k vs fitting the Cauchy model implemented in the software package WVASE 32 was a question for these new composites to get the correct results from an optical measurement. There is a concern in characterization of thin films with thickness <10 nm, be-

cause it is not possible to obtain a difference between the layers and the substrate and the refractive index (RI) value reduces (in our case the RI reduced to ~ 1.2). In this regards, we came up with the idea of preparing a pile of multilayers at least with doubled layer number (here, 20 layers). In 20 layers, the thickness of composites was >30 nm which showed that the growth pattern of multilayers were exponential, and not linear. In thicknesses >30 nm the RI in time of fitting n , k was similar to when the Cauchy model was fitted (~ 1.4). RI=1.41 was selected as a mean value which was already published by Matt J. Kipper, 2008 [1].

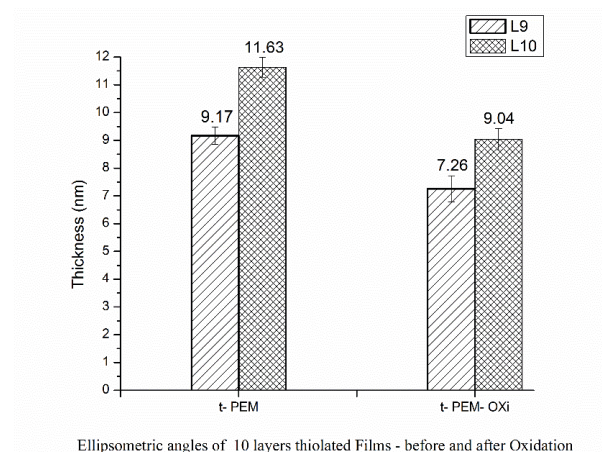


Fig. 1 - Ellipsometric study of multilayers terminated with thiolated chitosan (t-Chi, L9) and thiolated chondroitin sulfate (t-CS, L10) before and after post-oxidation treatment.

[1] S. Boddohi, C. E. Killingsworth, and M. J. Kipper: Biomacromolecules 9 (2008) 2021–2028

Kontrollierte Zelladhäsion durch nanostrukturierte Oberflächen erzeugt mittels Laserinterferenzlithographie (LIL)

Marcus S. Niepel, Thomas Groth

¹ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Pharmazie, AG Biomedizinische Materialien, D-06099 Halle (Saale)

Mit dem Ziel, Zelladhäsion und -wachstum durch Variation von Abstand und Größe von Nanostrukturen zu steuern, wurden mit Hilfe der Laserinterferenzlithographie (LIL) geordnete Strukturen aus Gold auf planarem Silizium erzeugt.

Die Interaktion von Zellen mit Biomaterialoberflächen geschieht im Allgemeinen im Nanometerbereich, weshalb es als erwiesen gilt, dass nanostrukturierte Materialoberflächen unter bestimmten Umständen die Zell-Material-Wechselwirkung verbessern können, allerdings in Abhängigkeit vom Zelltyp. Wir haben die Laserinterferenzlithographie (LIL) als relativ schnelle Methode zur Erzeugung von Nanostrukturen verwendet, um später zelluläre Prozesse gezielt zu steuern. Diese Methode erlaubt einen relativ großen Durchsatz bei gleichzeitiger großflächiger Bedeckung reproduzierbarer Nanostrukturen.

Neue Siliziumwafer wurden auf (20x20) mm² gebrochen und mit Aceton/ Isopropanol gereinigt. Hier-nach wurde der Haftvermittler AR 300-80 mittels Rotationsbelacker (15 s bei 500 rpm und 90 s bei 4.000 rpm) aufgebracht und für 3 min bei 180°C ausgebacken. Im Anschluss wurde der Fotolack AR-N 4240 / AR 300-12 (1:2) ebenfalls per Rotationsbelacker (15 s bei 500 rpm und 90 s bei 4.000 rpm) aufgebracht und für 10 min bei 85°C ausgehärtet. Hierauf folgte die Dreistrahl-Laserinterferenzlithographie (DLIL) mit unterschiedlichen Belichtungswinkeln sowie -zeiten. So wurden die Proben nach dem vierteln auf (10x10) mm² im Winkel von 14° (240 s), 20° (230 s), sowie 36° (230 s) belichtet und der Lack für jeweils 30 min bei 85°C ausgehärtet. Die Entwicklung des Fotolacks erfolgte mit AR 300-475 für 30 s. Die Proben wurden mit 10 nm Chrom und 50 nm Gold bedampft und der Fotolack mit Aceton im Ultraschallbad entfernt. Die

Visualisierung der Strukturen erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM; Nano-R[®], Pacific Nanotechnologies Inc., Santa Clara, USA) sowie Rasterelektronenmikroskopie (SEM, Philips ESEM XL FEG, Eindhoven, Niederlande).

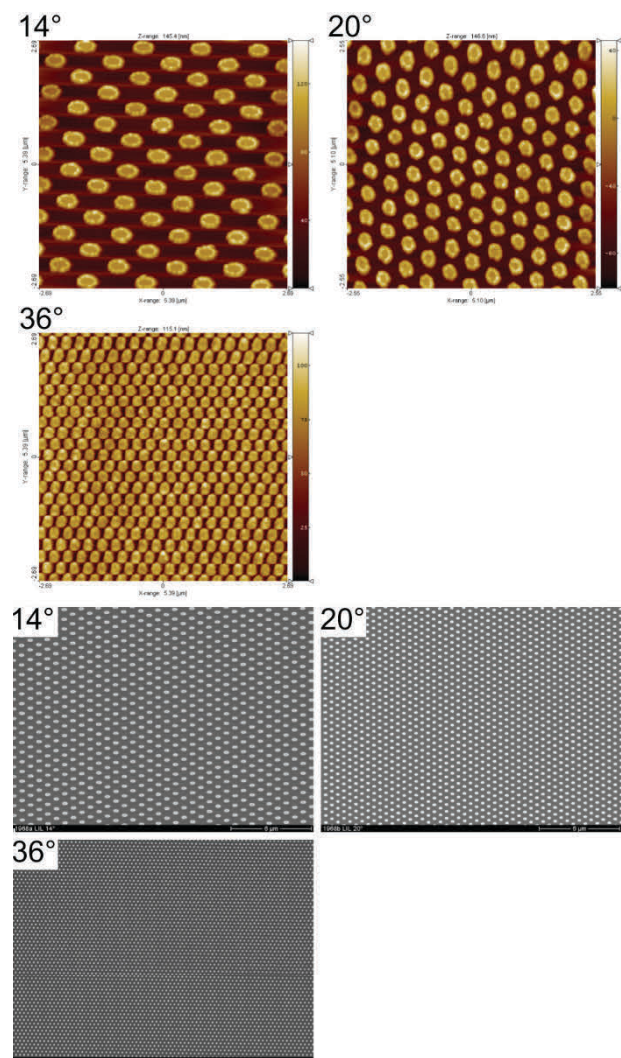


Abb. 1: Nanostrukturen erzeugt mittels DLIL bei unterschiedlichen Winkeln (siehe Abb.) und visualisiert mit AFM (oberes Paneel) sowie SEM (unteres Paneel).

Ziel der Untersuchungen war es, Nanostrukturen mit unterschiedlichen Dimensionen sowie Abständen reproduzierbar zu erzeugen, um hierdurch später Zelladhäsion und -wachstum zu kontrollieren. Es konnte gezeigt werden, dass die Strukturhöhe relativ konstant bei 60 nm lag, wobei Varianzen durch die Lage der Proben während der Bedampfung zu Stande kamen. Des Weiteren konnte der Abstand der Strukturen zueinander durch die Änderung des Belichtungswinkels erfolgreich variiert werden. So nahm die Periode der Strukturen von 733 nm über 518 nm zu 302 nm mit Zunahme des Winkels von 14° über 20° zu 36° ab. Im Vergleich zur Nanosphärenlithographie (NSL), welche zuvor zur Erzeugung von Nanostrukturen verwendet wurde, war die Reproduzierbarkeit der Strukturen deutlich erhöht. Zudem gab es kaum Fehlstellen und die Strukturen konnten über eine relativ große Fläche homogen erzeugt werden. Diese erfolgreiche Grundvoraussetzung erlaubt ein individuelles System aus spezifischer topographischer und zusätzlicher chemischer Heterogenität zur Kontrolle zellulärer Prozesse wie Adhäsion, Wachstum oder sogar Differenzierung, welches Anwendung im Bereich der regenerativen Medizin finden kann.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des DFG-Projektes „Nanomaterials and Stem Cell Differentiation“ (GR 1290/10-1) durchgeführt. Den Herren Dr. Bodo Fuhrmann und Frank Syrowatka vom IZM sei an dieser Stelle für die Unterstützung bei der Rasterkraftmikroskopie sowie in die Einführung der Dreistrahl-Laserinterferenzlithographie gedankt. Bei Herrn Sven Schlenker bedanken wir uns für die Bedampfung der Proben.

Improved stability and cell response by intrinsic cross-linking of multilayers from collagen I and oxidized glycosaminoglycans

Mingyan Zhao^{1,2}, Frank Heyroth³, Bodo Fuhrmann³, Thomas Groth¹

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

² Stem Cell Research and Cellular Therapy Center, Affiliated Hospital of Guangdong Medical University, Zhanjiang, China

³ Interdisciplinary Center of Materials Science (IZM), Martin Luther University Halle-Wittenberg, D-06099, Halle (Saale), Germany

Surface modification with biomolecules like oligopeptides or glycans that represent components of the extracellular matrix (ECM) and address specific cell receptors using layer-by-layer technique has emerged as a simple and versatile way to achieve an improved healing response of medical implants [1]. However, long-term stability of surface coatings against environmental stress, such as pH, high ionic strength, mechanical forces, and so forth, is crucial for biomedical application of implants [2]. Here, a novel ECM-like polyelectrolyte multilayer (PEM) system composed of collagen I (Col I) and oxidized glycosaminoglycans (oGAGs) was stabilized by intrinsic cross-linking due to formation of imine bonds between aldehydes of oxidized chondroitin sulfate (oCS) or hyaluronan (oHA) and amino groups of Col I [3].

A comparative study between the assembly of multilayers from native and oxidized GAGs with Col I was carried out here, in which four bilayers were formed on top of poly (ethylene imine) (PEI) with Col I as the terminal layer: (nCS-Col I)₄; (nHA-Col I)₄; (oCS-Col I)₄; (oHA-Col I)₄. The thickness of PEM was measured by Ellipsometry.

To study the long-term stability of such multilayer systems, the change of thickness of PEM was determined after exposing to cell culture medium for 14 days. As seen from figure 1, a significant decrease of layer thickness was found in multilayer systems made of native HA or CS while only a small insignificant change in thickness was observed for

oGAG systems, which provides evidence that intrinsic cross-linking of multilayers improves the long-term stability.

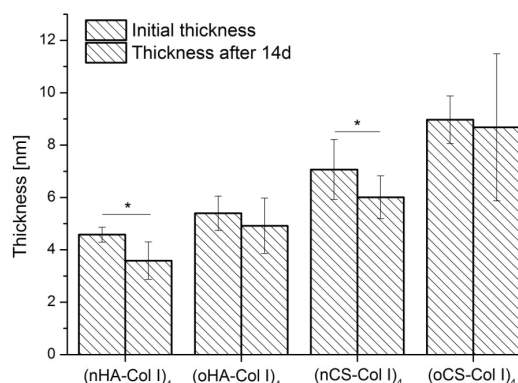


Figure. 1: Change of thickness of PEM measured with ellipsometry. Results are means $\pm$ SD, $n=9$. [Initial thickness: thickness of the freshly prepared PEM; Thickness after 14d: samples were incubated with medium at 37°C for 14 days]

[1] N. Aggarwal, N. Altgärde, T Groth, *et al.* *Macromolecular Bioscience* 2013, 13, (10), 1327-1338.

[2] C. Chaubaroux, E. Vrana, C. Debry, *et al.* *Biomacromolecules* 2012, 13, 2128-2135

[3] M.Y. Zhao, L.H. Li, T Groth, *et al.* *Biomacromolecules* 2014, 15, 4272-4280.

The work was funded partly by the European Commission within the 7th Framework Program for Research (FP7-PEOPLE-2012-IAPP) under grant agreement no. 324386 and the Chinese Scholarship Council program funded by Chinese government.

Relevant contributions to the publication in 2014 as part of the collaboration:

Mingyan Zhao, Lihua Li, Changren Zhou, Frank Heyroth, Bodo Fuhrmann, Karsten Maeder, and Thomas Groth. Biomacromolecules, 2014, 15, 4272-4280.

Exponentielles Wachstum von Multischichten aus Poly-L-lysin (PLL) und Hyaluronsäure (HA)

Marcus S. Niepel, Fadi Almouhanna, Thomas Groth

¹ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Pharmazie, AG Biomedizinische Materialien, D-06099 Halle (Saale)

Mit dem Ziel, Zelladhäsion und -wachstum durch Variation der Viskoelastizität von biogenen Materialbeschichtungen zu steuern, wurden mit Hilfe der Layer-by-Layer (LbL) - Technik Multischichten aus Poly-L-lysin (PLL) und Hyaluronsäure (HA) gebildet und die Zunahme der Schichtdicke mittels Ellipsometrie und Oberflächenanalyse verfolgt.

Mesenchymale Stammzellen (MSC) haben ein hohes therapeutisches Potenzial im Bereich des Tissue Engineering und der regenerativen Medizin. Derzeit werden die grundlegenden Mechanismen der Differenzierung und ihre Beziehung zu den *in vitro* Bedingungen bei der Isolierung und Kultivierung intensiv untersucht. Die mechanischen Eigenschaften von Materialoberflächen scheinen eine entscheidende Rolle bei der Ausrichtung MSC Differenzierung in verschiedene Linien zu spielen. Eine relativ einfache Möglichkeit, die Viskoelastizität von Materialoberflächen zu steuern, ist die Bildung von Polyelektrolytmultischichten (PEM) mit der LbL-Methode.

PLL und HA wurden verwendet, um PEM bestehend aus zwölf Doppelschichten auf planaren Oberflächen zu bilden. Die Schichtdicke wurde bis zu einer Anzahl von acht Doppelschichten mit dem M-2000® Ellipsometer (J.A. Woollam Co., Lincoln, USA) vermessen, wohingegen die übrigen Schichten mittels einem Kratzer in der Schichtstruktur sowie anschließender Oberflächenanalyse (Dektak 150, Veeco Instruments, Tucson, USA) untersucht wurden.

Im Ergebnis ist zu sehen, dass die Ausbildung der Multischichten zunächst exponentiell verläuft. Dies ist besonders im Bereich der ersten acht Doppelschichten der Fall (Abb. 1A). Im weiteren Verlauf schwächt sich das exponentielle Wachstum etwas ab und die Schichten nehmen nur noch linear zu

(Abb. 1B). Es kommt in der äußeren Schichten sogar zur Kondensation, d.h. die Dicke nimmt bei Adsorption von PLL etwas ab.

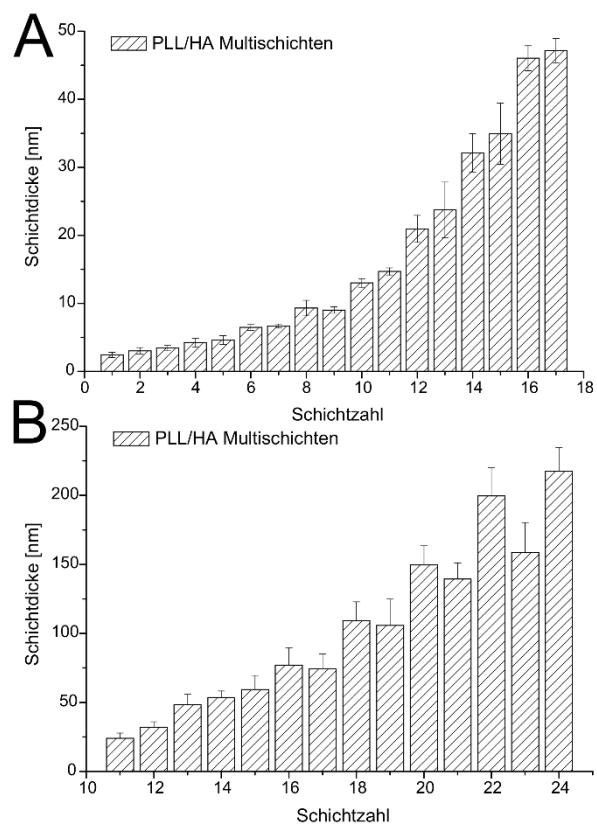


Abb. 1: Dicke von Polyelektrolytmultischichten (PEM) ermittelt mit Hilfe der Ellipsometrie (A) und Oberflächenanalyse (B).

Ziel ist es, dass ein individuelles System mit spezifischer topographischer (LIL) und chemischer Heterogenität (LbL) zur Kontrolle von Adhäsion, Wachstum und Differenzierung zu erhalten.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des DFG-Projektes „Nanomaterials and Stem Cell Differentiation“ (GR 1290/10-1) durchgeführt.

Characterization of micro/-nanocapsules via FE-SEM measurements for self-healing composite materials

Sravendra Rana, Wilton Ozim, Diana Döhler, Philipp Michael and Wolfgang H. Binder*

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

Within the EU-IASS project the development of multifunctional automatically healing composite materials for structural applications is accomplished. To achieve the prospected carbon nanofillers (CNT/graphene) bearing immobilized catalysts for the application in self-healing processes via ROMP and click chemistry, micro/-nanocapsules containing dicyclopentadiene (DCPD) and trivalent azide and alkyne based healing agents have been evaluated. The morphology of synthesized capsules was analyzed via FE-SEM measurements, conducted in cooperation with the Interdisciplinary Center of Materials Science (CMAT) of the MLU.

The objective of the current project is to optimize the encapsulation of healing agents as well as to modify the nanofillers (CNT/graphene) with different catalysts (Ru, Cu), and further use these nanofillers and capsules for the formulation of self-healing thermosetting composite materials.

For structural applications, many realistic strategies have been formulated up to now in the development of self-healing materials [1], which not long ago appeared a creation of vivid imagination or science fiction. Among the several reported self-healing approaches, the fast and low temperature crosslinking Cu (I)-catalyzed alkyne-azide “click” cycloaddition reaction, and the Ru-catalyzed ring-opening metathesis polymerization (ROMP) are useful [2,3]. However, synthesis of micro/-nanocapsules containing healing agent (designed for ROMP and click chemistry), stability of nanofillers immobilized catalysts, and their uniform distribution in polymer matrix still remains a challenge. The requirements on these newly developed materials are on the one hand to achieve a stable linkage of the catalyst onto the nanofillers surface without loss of activity, and on the other hand to

prepare the micro- and nanocapsules filled with a suitable healing agent, as well as to achieve a certain uniform dispersion within a thermoplastic polymer matrix.

To achieve these goals we followed two approaches, where in the first approach we have immobilized Cu and Ru catalysts onto the surface of carbon nanomaterials (CNMs) (graphene/CNT) to enhance the stability and dispersion of the catalysts for self-healing processes via ROMP and click chemistry [4, 5]. In the second approach micro/-nanocapsules containing DCPD and trivalent azide and alkyne based healing agents were synthesized. Several methods of encapsulation have been pursued, where the outer shell of a capsule is composed of poly(urea-formaldehyde) and the inner shell of a ethylene maleic anhydride copolymer. The size of capsules was influenced by several factors including the geometry of the mixing device, blade hydrodynamics, viscosity, and interfacial tension of the media, temperature, shear/agitation rate and the used surfactants. The best capsule size distribution was obtained for a range of agitation rates (1500-2000 rpm) while holding all other factors constant. The surface and shell morphology of capsules synthesized under various agitation rate was investigated using FE-SEM and are presented in Figure 1. Spherical microcapsules (~ 9 μm diameter) were obtained at all agitation rates. For all cases, the outer surface of the capsules was relatively smooth.

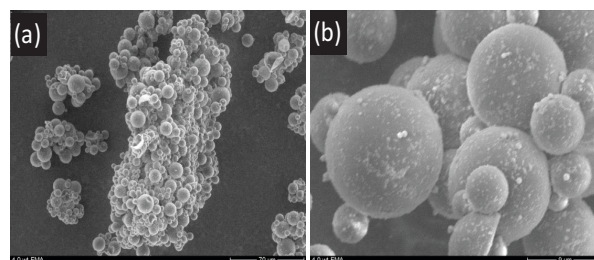


Figure 1: FE-SEM micrographs of poly (urea-formaldehyde) capsules containing DCPD healing agent.

The synthesized capsules were further dispersed in an epoxy matrix prepared by mixing 100 parts EPON 828 epoxide and 12 parts DETA (diethylenetriamine) curing agent including 10% (by weight) capsules. Figure 2 shows FE-SEM images of the cross-sectional fractures surface of epoxy composites. It can be seen from Figure 2a that the capsules are well dispersed into the epoxy matrix and filled with the embedded self-healing material. The FE-SEM image of the fracture sample in Figure 2b illustrates the rupture process of embedded microcapsules.

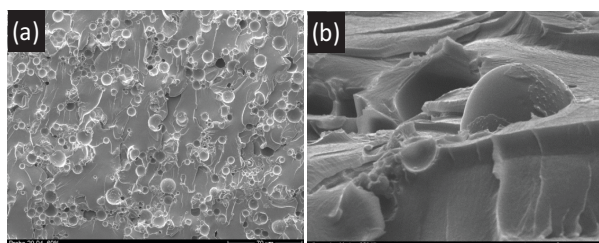


Figure 2: FE-SEM micrographs of DCPD capsules dispersed in epoxy resin.

Subsequently, the synthesized capsules have been evaluated for the application in self-healing processes, and their activity has been tested in a presence of the epoxy matrix reinforced with catalysts immobilized nanofillers.

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

[2] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, *Nature*, **409** (2001), 794.

[3] D. Döhler, M. Philipp, W. H. Binder, *Macromolecules*, **45** (2012) 3335.

[4] W. H. Binder, A. Stojanovic, A. Shaygan-Nia, O. Wilton, S. Rana, *Jahresbericht, Nanotechnikum Weinberg, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften*, 2014.

[5] A. Shaygan Nia, S. Rana, D. Döhler, X. Noirfalise, A. Belfiore, W. H. Binder, Click chemistry promoted by graphene supported copper

nanomaterials. *Chemical Communications* **50**, (2014) 15374-15377.

Acknowledgements:

EU-IASS project: Improving the Aircraft Safety by Self-Healing Structure and Protecting Nanofillers, European Union Seventh Framework Programme (FP7/20072013), Grant Agreement No.: 313978, for more information see <http://www.iass-project.eu/>

Related publications:

S. Chen, M. Nasir, M. Beiner, W. H. Binder, Self-Healing Materials from V- and H-Shaped Supramolecular Architectures *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2015) ASAP

A. Shaygan Nia, S. Rana, S.; D. Döhler, F. Jirsa, A. Meister, A. L. Guadagno, E. Koslowski, M. Bron, W. H. Binder Carbon Supported Copper Nanomaterials: Recyclable Catalysts for Huisgen [3+2] Cycloaddition Reactions Chemistry - A European Journal, (2015) ASAP

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

S. Rana, A. Shaygan Nia, D. Döhler, O. Wilton, W. H. Binder: Synthesis of catalysts immobilized carbon nanomaterials for self-healing polymer composites. 5th International Conference of Self-healing Materials (ICSHM 2015) June 22, Durham, USA.

A. Shaygan Nia, S. Rana, D. Döhler, O. Wilton, A. Stojanovic, W. H. Binder: Carbon supported copper nanomaterials for self-healing polymer composites. European Polymer Federation Congress (EPF 2015), June 21, Dresden, Germany.

Elektrokatalytische Methanol-Oxidation an hierarchisch strukturierten Elektroden

Pei Wang, Tintula Kottakkat, Michael Bron

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

Elektroden für Brennstoffzellen müssen zahlreichen, häufig gegensätzlichen Anforderungen genügen. Dazu gehören eine möglichst hohe Porosität, hohe Leitfähigkeit, hohe katalytische Aktivität und chemische Stabilität. Herkömmliche Herstellungsverfahren wie airbrush lassen die Realisierung dieser unterschiedlichen Eigenschaften nur innerhalb gewisser Grenzen zu. Ziel unserer Arbeiten ist es, neue Wege zur Herstellung von Brennstoffzellenelektroden zu entwickeln, die ein gezieltes Einstellen dieser Eigenschaften ermöglichen. Dazu bedienen wir uns eines bottom-up-Ansatzes [1], bei dem die komplexen Strukturen schrittweise aufgebaut werden. In vorangegangenen Jahresberichten des IZM (2011 und 2013) haben wir bereits über einzelne Schritte dieses Ansatzes (Abscheidung katalytisch aktiver Komponenten, Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren) berichtet. In diesem Beitrag zeigen wir den schrittweisen Aufbau einer vollständigen Brennstoffzellenelektrode im Labormaßstab sowie deren Testung in der elektrokatalytischen Methanol-Oxidation. Eine ausführliche Darstellung unserer Untersuchungen zu diesem Thema findet sich in der Literatur [2].

Als Substratmaterial wurde ein Vlies aus verwobenen Kohlenstofffasern verwendet, wie es auch in Brennstoffzellen als Gasdiffusionslage zum Einsatz kommt (Abb. 1A und B). Auf dieses Vlies wurde zunächst in einem dip-coating-Prozess Graphenoxid (hergestellt nach der Methode von Hummer) abgeschieden, welches dann in einer thermischen Behandlung zu reduziertem Graphenoxid (RGO) umgewandelt wurde (Abb. 2). Dazu wurde das beschichtete Vlies bei 380 °C in eine 1:2 Mischung aus Wasserstoff und Argon behandelt. Der metallische Glanz in Abb. 2D zeigt die erfolgreiche Reduktion des Graphenoxids zum RGO an.

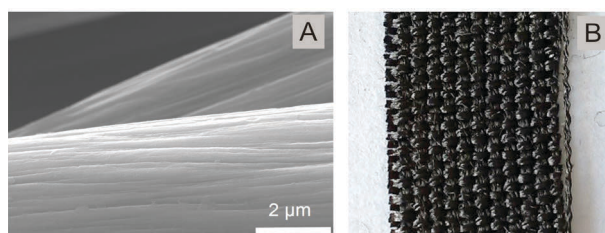


Abb. 1: A – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme; B – Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kohlenstoff-Vlieses als Substrat für den Aufbau hierarchisch strukturierter Elektroden.

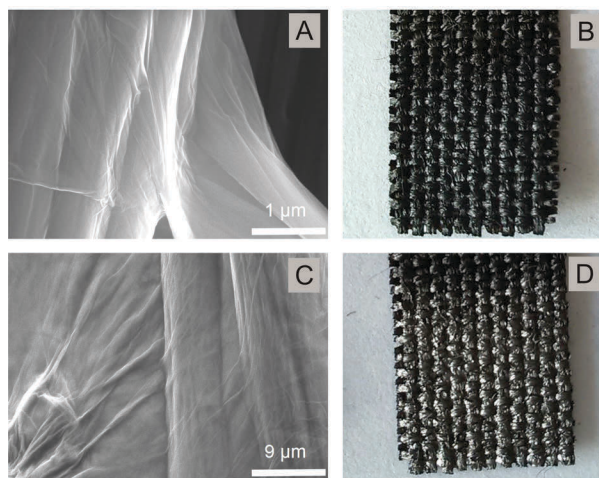


Abb. 2: A,C – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, B,D – Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kohlenstoff-Vlieses beschichtet mit A,B – Graphenoxid; C,D – reduziertem Graphenoxid.

Das RGO soll dabei zum einen der Verbesserung der Leitfähigkeit innerhalb des Faserverbundes dienen, zum anderen bildet es auch Nukleationspunkte für weitere Syntheseschritte. Für den schrittweisen Aufbau hoch oberflächiger Elektroden wurden im Weiteren zunächst Eisenpartikel elektrochemisch abgeschieden. Dabei wurde auf die Methode der Doppelpuls-Abscheidung zurückgegriffen, welche es innerhalb gewisser Grenzen zulässt, die Dichte

und Größe der Eisenpartikel unabhängig voneinander einzustellen (vgl. IZM-Jahresbericht 2013). Die abgeschiedenen Eisenpartikel dienten als Katalysatoren für das Wachstum von CNTs (Kohlenstoff-Nanoröhren). Diese wurden in einem CVD- (chemical vapor deposition)-Prozess auf dem Vlies abgeschieden. Daran an schloss sich als letzter Schritt die elektrochemische Abscheidung von Pt-Partikeln. Der schrittweise Aufbau der strukturierten Elektrode ist in Abb. 3 dargestellt.

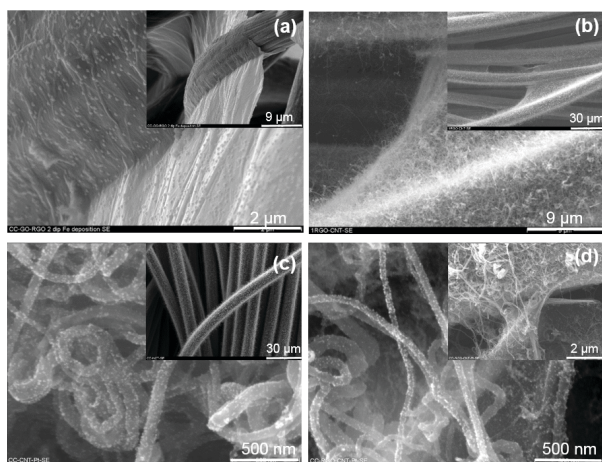


Abb. 3: Schrittweiser Aufbau der strukturierten Elektrode. REM-Abbildungen von (a) Fe-Nanopartikeln auf RGO/Vlies durch Doppelpulsabscheidung; (b) mittels CVD-Prozess mit Acetonitril bei 750 °C auf RGO/Vlies abgeschiedene Kohlenstoffnanoröhren; auf (c) CNT/Vlies (Referenzprobe) und (d) CNT/RGO/Vlies elektrochemisch abgeschiedene Platinpartikel.

Der schrittweise Aufbau der strukturierten Elektroden wurde mit weiteren, hier nicht dargestellten Methoden (Raman-Spektroskopie, Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie) verifiziert.

Zur Ermittlung der Eignung der so hergestellten Elektrode für elektrokatalytische Anwendungen wurde die Methanol-Oxidation mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Dazu wurden zum einen eine Vergleichsprobe mit reduziertem Graphenoxid (s.o.), zum anderen eine Probe ohne RGO eingesetzt. In Abb. 4 sind die erhaltenen Zyklovoltammogramme dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Elektroden aktiv für die Methanoloxidation sind.

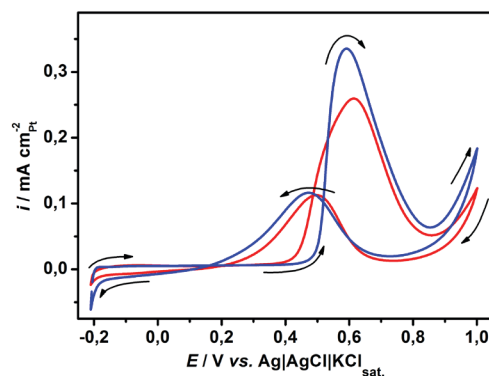


Abb. 4: Zyklovoltammogramme der Methanoloxidation an Pt/CNT/RGO/Vlies (blau) und Pt/CNT/Vlies (rot), aufgenommen in N₂-gespülter 1 M MeOH/0.5 M H₂SO₄, RT, 5 mV s⁻¹.

Jedoch sind auch Unterschiede zu erkennen. Die Stromdichten der mit RGO hergestellten Probe sind höher, was auf die bereits genannte vermutete bessere Leitfähigkeit innerhalb der Elektrodenstruktur zurückgeführt wird. Weiterhin ist festzustellen, dass der Strompeak im positiven Potentialdurchlauf deutlich höher ist als im negativen Potentialdurchlauf. Dieses Verhalten wird allgemein als eine hohe CO-Vergiftungsresistenz der Elektroden gedeutet.

Zusammenfassend sei gesagt, dass es mit dem von uns entwickelten Ansatz gelingt, hoch aktive, vergiftungsresistente Elektroden für Brennstoffzellen zu entwickeln. Zukünftige Arbeiten werden sich mit der Untersuchung der Elektroden unter realitätsnahen Einsatzbedingungen beschäftigen.

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

[2] P. Wang, T. Kottakatt, M. Bron: *ChemElectroChem*, in press. DOI: 10.1002/celc.201500044.

Die Untersuchungen wurden von der DFG im Rahmen des Projektes BR 2244/7-1 gefördert. Wir danken dem IZM für den Zugang zu Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskop sowie F. Syrowatka (IZM) und A. Quetschke für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Yttrium Iron Garnet Thin Films With Very Low Damping Obtained By Recrystallization Of Amorphous Material

Christoph Hauser¹, Tim Richter¹, Nico Homonnay¹, Christian Eisenschmidt¹, Hakan Deniz², Dietrich Hesse², Stefan Ebbinghaus³, Georg Schmidt^{1,4}

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

²Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle

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

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

We have investigated recrystallization of amorphous YIG by annealing in oxygen atmosphere. Our findings show that well below the melting temperature the material transforms into a fully epitaxial layer with exceptional quality, both structural and magnetic.

The amorphous YIG layers are deposited on (111) oriented gallium gadolinium garnet (GGG) substrates. After deposition the samples are removed from the PLD chamber and cut into smaller pieces before the subsequent annealing procedure which is done in a quartz oven under pure (99.998 %) oxygen atmosphere at ambient pressure at temperatures between 800 °C and 900 °C for times between 30 min. and four hours. After annealing the samples are subject to various structural and magnetic characterization experiments.

Structural characterization is done by X-ray diffraction, X-ray reflectometry, transmission electron microscopy, and Reflection high energy electron diffraction (RHEED). X-ray diffraction is performed by doing an $\omega/2\theta$ scan of the (444) reflex and a rocking curve of the YIG layer peak. Before annealing the diffraction pattern only shows the peak of the GGG substrate indicating an amorphous or at least highly polycrystalline YIG film. A truly amorphous nature is confirmed by transmission electron microscopy as described below. After annealing, the diffraction pattern is completely changed. We clearly observe the diffraction peak of the YIG film at an angle corresponding to the small lattice mismatch of YIG on GGG which is only 0.057 % [6]. Even thickness fringes can be observed indicating a very smooth layer with low interface and surface roughness. The layer peak is further investigated in a rocking curve which shows a FWHM of 0.015° indicating a fully pseudomorphic YIG layer. Roughness

is also crosschecked using X-ray reflectometry

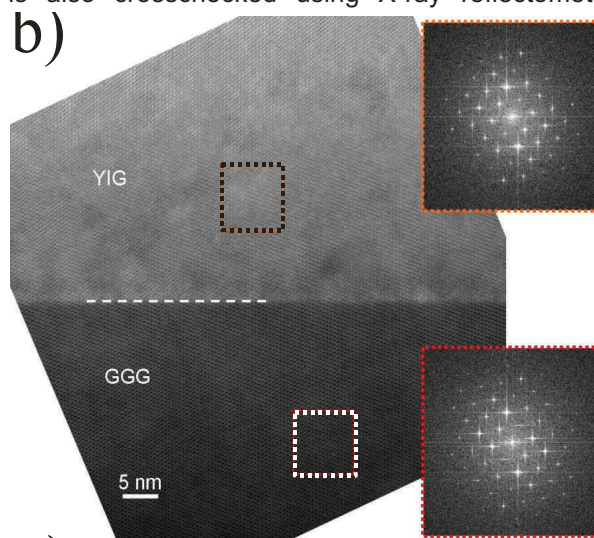


Fig. 1: HRTEM image of the interface between the annealed YIG film and the GGG substrate of sample C. The insets show FFT patterns from the regions of interest in the film and the substrate. The YIG film exhibits epitaxial growth with respect to the substrate and appears monocrystalline.

showing an RMS value of less than 0.2 nm.

For TEM preparation the sample surface is protected by depositing a thin Pt layer. Then thin lamellae are cut out using focused ion beam preparation. The orientation of the samples is chosen for cross sectional TEM along the cubic crystalline axis. Transmission electron microscopy is performed using a JEOL JEM-4010 electron microscope at an acceleration voltage of 400 kV. For the nominally amorphous sample TEM shows a pure film without inclusions [6] but also without any trace of polycrystallinity. Further analysis using fast fourier transform confirms that the YIG layer is indeed completely amorphous. For an annealed sample the result of the TEM investigation is surprising (Fig-

ure 1). The sample is not only monocrystalline but it also shows no sign of inclusions or defects and even the interface to the GGG appears flawless. The atomic order of the layer surface after annealing is further investigated by RHEED. For this purpose an annealed sample is again introduced into the PLD chamber after the annealing process. After evacuation a clear RHEED pattern is observed[6]. The RHEED image not only shows the typical pattern for a YIG surface during high temperature growth but also exhibits the so called Kikuchi lines.[1] We do not observe these lines in high temperature growth of epitaxial YIG. They are typically a sign of a surface of excellent two dimensional growth, again indicating that the crystalline quality of the annealed layers is extremely high.

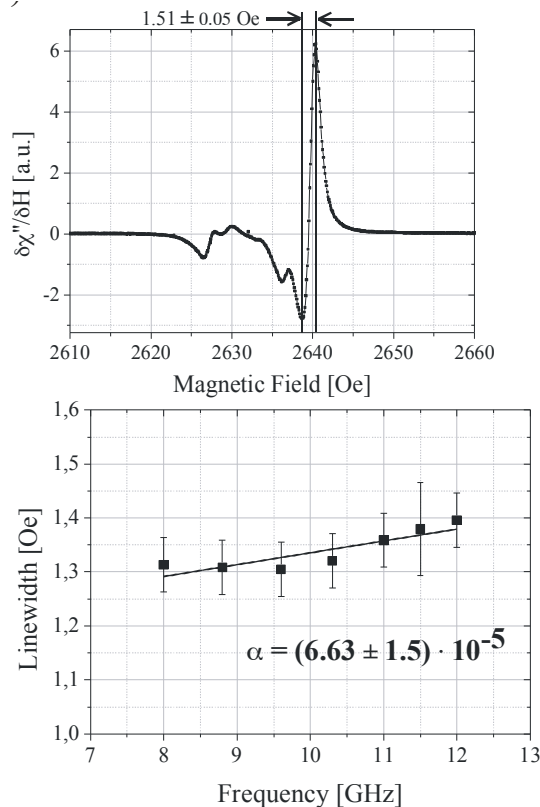


Abb. 2: (Top) FMR data obtained at 9.6 GHz for a 56 nm thick YIG layer after annealing. The main resonance line has a peak-to-peak linewidth of 1.51 ± 0.05 Oe. This peak-to-peak linewidth corresponds to a true linewidth of 1.30 ± 0.05 Oe. (Bottom) Frequency dependence of the FMR linewidth for sample A. The fit is a straight line corresponding to a damping of $\alpha = (6.63 \pm 1.50) \cdot 10^{-5}$.

Magnetic characterization is done using SQUID

magnetometry and FMR at room temperature. SQUID magnetometry shows a saturation magnetization is (105 ± 3) emu cm^{-3} [6] which is approx. 30 % below the bulk value[2]. The coercive field is determined as (0.8 ± 0.1) Oe.

Ferromagnetic resonance is performed by putting the samples face down on a coplanar waveguide whose magnetic RF field is used for excitation. The setup is placed in a homogenous external magnetic field which is superimposed with a small low frequency modulation. RF absorption is measured using a lock-in amplifier. As expected no signal can be detected for unannealed YIG layers. For annealed samples a clear resonance is observed. Figure 2 (top) shows the resonance signal for a 56 nm thick film. The linewidth which is obtained by multiplying the peak to peak linewidth of the derivative of the absorption by a factor of $\sqrt{3/2}$ [3] is only 1.30 ± 0.05 Oe at 9.6 GHz which is the smallest value for thin films reported so far[4].

In order to determine the damping constant α frequency dependent measurements are performed on the sample. Results are plotted in Figure 2 (bottom). As described by Chang et al.[5] we first determine the gyromagnetic ratio of $\gamma = (2.92 \pm 0.01)$ MHz Oe $^{-1}$ and a linewidth at zero magnetic field of approx. 1.11 ± 0.05 Oe. The damping can then be calculated from the frequency dependence of the linewidth to $\alpha = (6.63 \pm 1.50) \cdot 10^{-5}$. This damping is even lower than the lowest value reported by Chang et al. [5]

[1] W. Braun, Applied RHEED: Reflection high-energy electron diffraction during crystal growth, Springer, Berlin, New York 1999.

[2] P. Hansen, J. Appl. Phys. 1974, 45, 2728.

[3] Y. Sun et al. Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 152405

[4] O. d'Allivy Kelly et al. Appl. Phys. Lett. 2013, 103, 82408.

[5] H. Chang et al. IEEE Magn. Lett. 2014, 5, 6700104.

This work was funded by the EC project IFOX and the SFB 762.

Relevant publications in 2014:

[6] C. Hauser et al. cond-mat arxiv:1502.06724 (2015)

Using giant magneto resistance stripes for rectification of RF excitations

J. Kleinlein¹, B. Ocker², G. Schmidt^{1,3}

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

²Singulus Technologies AG, Hanauer Landstrasse 103, 63796 Kahl am Main

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

We have developed all metal spintronic devices which convert an alternating current (AC) in-plane current into a direct current (DC) voltage without using external magnetic fields. The devices are based on the modulation of the magnetization of the free magnetic layer in an exchange biased giant magneto resistance (GMR) nanowire by the current-induced Oersted field. They can be operated at frequencies extending into the GHz range and the resistance is easily tuneable by changing the wire length. The devices can be operated on- or off-resonance. Even off- resonance we demonstrate an efficiency of 0.7 mV DC-output voltage per 1 mW input power. At ferromagnetic resonance the efficiency is increased and can be as high as 1.8 V/W in zero magnetic field. The efficiency of the devices can also be tuned by applying external magnetic fields. The device performance is dominated by the interplay of the Oersted field and the shape anisotropy of the free layer and for narrow wires the output signal becomes smaller while the possible range of external magnetic fields is extended. The nanowires are easily scalable allowing for higher output voltages or fine tuning of the resistance to match the impedance for RF applications. More details and state-of-the-art can be found in [1].

In order to generate a direct voltage from an alternating current by rectification a device must exhibit asymmetric I/V-characteristics around zero voltage. We use a lateral wire-shaped spin valve structure with a hard ferromagnetic (bottom) electrode whose magnetization is pinned by exchange bias perpendicular to the wire axis. Shape anisotropy keeps the magnetization of the unpinned ferromagnetic top electrode almost parallel to the wire axis yielding an alignment of the two magnetization vectors close to 90°. When a current is passed

through the wire, the resulting Oersted field rotates the magnetization of the free top electrode away from the wire. Depending on current direction this results either in a more parallel or more antiparallel alignment with the pinned bottom electrode, thus either decreasing or increasing the resistance, respectively (Fig.1b).

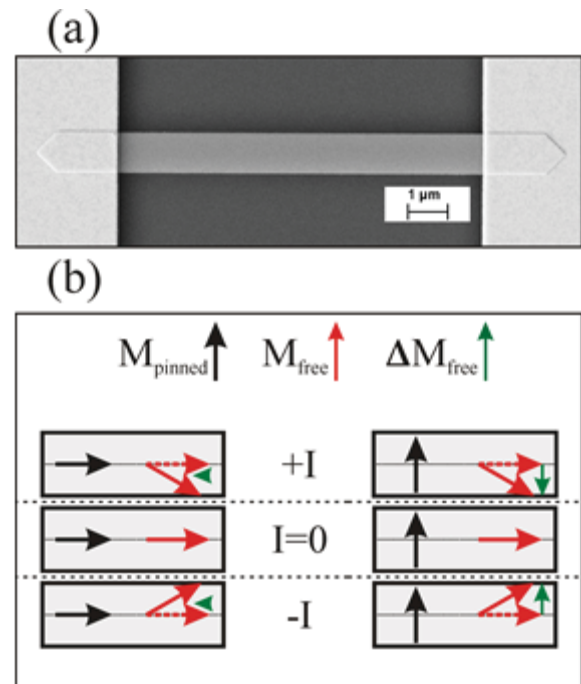


Fig. 1: (a) micrograph of a 1 μm wide tapered GMR stripe. Bright areas left and right are areal contact pads. (b) Direction of free (red (gray)) and pinned layer (black) magnetization in GMR wires under current excitation. The dotted arrows show the magnetization at zero current and the green (light grey) arrow indicates the change in magnetization parallel to M_{pinned} and thus causing a change in resistance. For a pinned layer magnetization along the wire ΔM_{free} is identical for both current directions. If the pinned layer is magnetized perpendicular to the wire ΔM_{free} is bigger and the sign of ΔM_{free} depends on the current direction.

The samples are prepared from a spin valve layer stack deposited in a Singulus sputtering tool. The following layer stack is deposited on SiO₂-covered silicon by magnetron sputtering: Ru(1) / PtMn(18) / (2) / Ru(0.85) / (2.1) / Cu(5) / (1) / (9) / Ru(0.4) / Ta(5), units in nm. We use a thickness of 5 nm for the copper interlayer to allow a large current flow with little heating. Out of this layer stack tapered stripes are patterned with various widths (range 200 nm to 1 μ m) and a total length of 13 μ m by using low voltage electron beam lithography, a lift off process for a hard mask and argon ion milling.

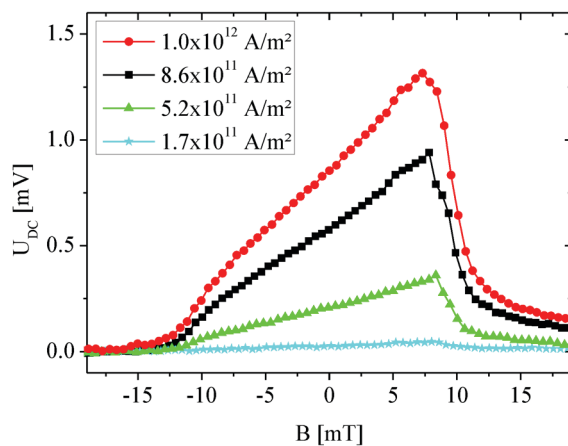


Fig. 2: Dependence of DC voltage on external field for different amplitudes of the AC current ($f=10$ kHz).

The stripes are electrically contacted by Ti(10) / Au(170) leads applied in a follow-up evaporation and liftoff process with prior short Argon ion milling. The stripes have a length of 9 μ m between areal contact pads, see micrograph in Figure 1(a). The stripes exhibit a maximum GMR effect of approximately 6 %. The measurement of the rectification is done as follows: A sinusoidal AC current with a frequency of 10 kHz is applied to the sample at zero magnetic field. The voltage across the stripe is measured using a differential amplifier and a nanovoltmeter. Figure 2 shows the generated DC voltage for a 1 μ m wide stripe in zero magnetic field as a function of current density. The generated DC voltages are in the mV regime. As expected the voltage shows a quadratic dependence on the current.

While excitations in the kHz regime yield frequency independent results we can also drive the structure

to ferromagnetic resonance by increasing the frequency.

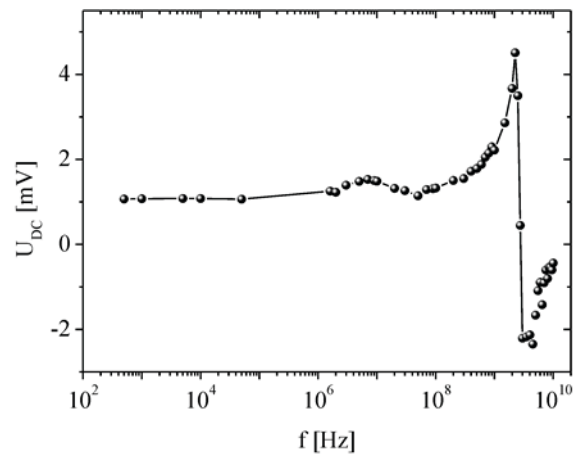


Fig. 3: DC voltage generated in a 1 μ m wide wire for $I=6.3$ mA plotted over the excitation frequency. Up to $f=1$ GHz the voltage remains almost constant. Above 1 GHz ferromagnetic resonance occurs leading to a fourfold increase in voltage and a sign change due to the phase jump of the oscillation at resonance.

Figure 3 shows the DC voltage which is generated for an AC excitation with an amplitude of 6.3 mA at zero magnetic field. In the logarithmic plot the DC voltage barely varies from the kHz range up to approx. 1 GHz. Only then does the voltage increase up to the resonance frequency of 3 GHz [18]. The resonance shows a phase jump when the phase shift between current and resistance changes from 0 to 180° over the resonance. For the resonance itself a phase shift of 90° quenches the DC signal. It should be noted that the maximum DC signal at resonance is determined by the convolution of the oscillation amplitude and the quenching by the phase shift.

This work was done in a collaboration with Singulus technologies.

Relevant publications in 2014:

[1] J. Kleinlein et al. Appl. Phys. Lett. 104 (15) (2014), 153507

An industry compatible low-damage nano-patterning process for LAO/STO heterostructures

M.Z. Minhas¹, H.H. Blaschek¹, F. Heyroth², G. Schmidt^{1,2}

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

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

Nanostructures have been fabricated from the quasi-two-dimensional electron gas (q2DEG) formed at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) interface. The fully industry compatible process allows to pattern structures down to lateral dimensions as small as 100 nm while maintaining the conducting properties without inducing conductivity in the STO substrate. Temperature dependent transport properties show only a small size dependence of conductivity at low temperature as well as at room temperature. The deviation can be explained by a narrow lateral depletion region. For more details see [3]

LAO/STO interface electron gases show a number of interesting physical properties[1,2] and hold a promise for new electronics applications. However, still one challenge has to be faced. For both, using the material in integrated electronics or in nanopatterned quantum transport devices a reliable and reproducible patterning technique is essential to achieve lateral insulation between devices. Common dry etching techniques like Ar ion milling are of only limited use for LAO/STO structures, because exposure to the ion beam creates a highly conducting layer on the SrTiO_3 substrate surface at room temperature as well as at cryogenic temperatures making device applications virtually impossible. Although a number of indirect patterning processes have been reported no subtractive industry compatible process is available yet.

Here we present a reliable technique to physically pattern the q2DEG down to lateral dimensions as small as 100 nm while maintaining its conducting properties, however, without the problem of an ion induced substrate conductivity. We use LAO layers (6.u.c) grown by pulsed laser deposition (PLD) from a single crystal LAO target on TiO_2 -terminated STO (001) substrates. Oxygen is used as a background gas at a pressure of 10^{-3} mbar during the deposition. The substrate temperature during dep-

osition is 850 °C. Laser fluence and pulse frequency are kept at 2 J/cm^2 and 2Hz, respectively, during the deposition. To monitor the layer thickness up to unit cell level in situ reflection high-energy electron diffraction (RHEED) is used during the growth. After deposition the samples are slowly cooled down to room temperature while the oxygen pressure is maintained.

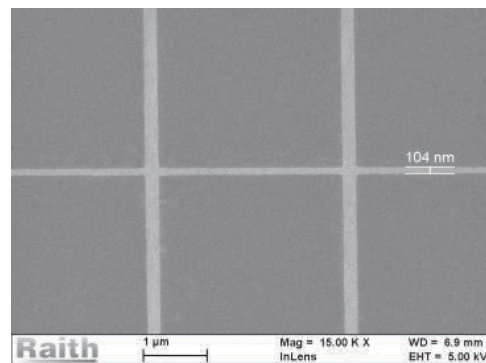
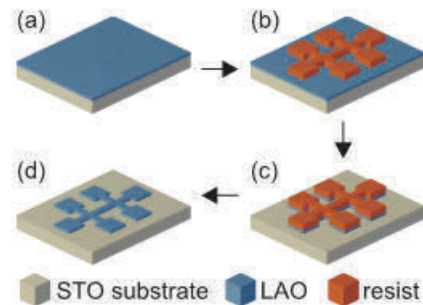


Fig. 1: (Top) Process flow including (b) lithography, (c) etching, and (d) resist removal. (Bottom) SEM image of a 100 nm wide hall bar.

For the patterning (Fig. 1) a thin film of novolak based image reversal resist is deposited by spin coating. Subsequently the sample is exposed by electron beam (e-beam) lithography. The resist we use is also suitable for high resolution optical lithography allowing for direct transfer of the process to industrial lithography tools. The exposed pattern consists of Hall bars with different respective nominal width between 100 and 500 nm including large

area bond pads. After development reactive ion etching is performed in an Inductively coupled plasma reactive ion etching system (ICP-RIE, Oxford Plasmalab 100). The etching process uses a pressure of 5 mTorr of BCl_3 . The plasma is excited with a combination of RIE and ICP at a total power of 1430 W. The sample temperature is kept at 5 °C by helium backside cooling. Using these parameters we achieve an etch rate of 13 ± 3 nm/min. We chose a process time of 19 s in order to completely remove the LAO layer. After the etching the resist is removed using N-Ethylpyrrolidon at 60 °C for 3 hours. The resulting patterned structures are stable at ambient conditions. The Hall bars are bonded using Al wire for electrical transport measurements. Electrical transport measurements are carried out in a ^4He bath cryostat in the temperature range of 4.2-300 K.

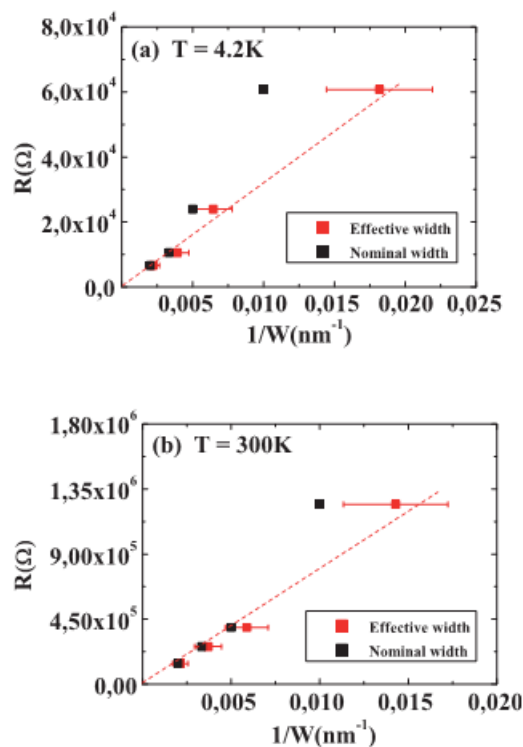


Fig. 1: Resistance plotted over inverse width for room temperature and 4.2 K. Black: nominal width, Red: effective width.

We are using DC measurements with a voltage drop over the sample of approximately 5-7 mV. All fabricated Hall bars show metallic behaviour down to 4.2 K. The area between the structures is insu-

lating at room as well as at low temperature. Fig. 2 (black squares) shows the resistance as a function of the Hall bars inverse nominal width at room as well as at low temperature. Although the plots show almost linear dependence as expected for constant conductivity, there is a notable increase in sheet resistance with decreasing dimension of the structures. For a perfect etching process the sheet resistance should be constant and independent from the width of the Hall bars. In our results, however, comparing the temperature dependent resistivity for large area sample and micro Hall bars of different widths yields the following: For large area samples the sheet resistance is approximately 12 k Ω at room temperature and 0.2 k Ω at 4.2 K. In the Hall bars we observe a slight increase in sheet resistance with decreasing width. This increase can be explained by a temperature dependent sidewall depletion. During the etching process, the sidewalls are exposed to the etchant and the material is damaged to a certain extent, mainly depending on the etching time. As the etching time is constant for all structures, the depth of the damage in the crystal is also identical for all Hall bars. This damage can result in a non-conducting depletion region with constant width for all structures. Indeed, if we assume an 'effective' width for the Hall bars in which a constant value 'x' is subtracted from the nominal width we get a constant sheet resistance for all Hall bars. Based on this model we get a best fit for a side wall depletion of approximately 15 nm on each side of structure at room temperature and 20 nm at 4.2 K. The red squares in Fig. 2 show the resistance plotted over this inverse effective width. Obviously the sheet resistance which is obtained using the effective width is constant within the error bars confirming the validity of our model.

[1] A. Brinkman et al. Nat. Mat. **6**, 493 (2007)

[2] N. Reyren et al. Science **317**, 1196 (2007)

This work was funded by the EC project IFOX and the SFB 762.

Relevant publications:

[3] M.Z. Minhas et al. cond-mat/1502.06382 (2015)

Elektrisch induzierte magnetische Anisotropie an ultradünnen epitaktischen Eisenschichten

Mirko Ribow¹, Liane Brandt¹, Eric Edwards¹, Georg Woltersdorf¹

¹Fachgruppe Optik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

Ultradünne epitaktische Eisenschichten werden mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt. Anhand von Messung des polaren magnetooptischen Kerr Effekts (MOKE) soll die Abhängigkeit der magnetischen Oberflächenanisotropie K_s von einem äußeren elektrischen Feld untersucht werden.

Epitaktische Fe Schichten mit den Dicken 0.4 nm bis 0.6 nm wurden in einer Ultrahochvakuum MBE-Kammer (Basisdruck kleiner 10^{-10} mbar) abgeschieden. Der Schichtaufbau ist wie folgt: MgO(001)-Substrat/10 MgO/10 Cr/20 Au/Fe[0.4-0.6]/10 MgO/5 Al₂O₃ (Zahlen in nm). Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) Messungen lassen auf gutes epitaktisches Wachstum mit ausgedehnten flachen Terrassen schließen (Abb. 1).

Anschließend wurden die Proben mit 25 nm Al₂O₃ in einer Atomlagenabscheidungsanlage (ALD) beschichtet um die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen in den weiteren Strukturierungsschritten zu vermeiden. Spannung von über 10 V konnten somit über mehrere Minuten angelegt werden ohne dass es zu einem dielektrischen Durchbruch kam.

Als obere Elektrode dient eine 5 nm dicke Au Schicht die mit einem Magnetron-Sputterverfahren abgeschieden wird.



Abb. 1: RHEED Messung an 0.6 nm Fe entlang der [110] Richtung.

Die Strukturierung der Proben erfolgt mit Hilfe der Ar-Ionen Trockenätzanlage im IZM. Hierbei wird bei einem Ar Partialdruck 6×10^{-5} mbar, einer Beschleunigungsspannung von 750 V unter einem Winkel von 75° geätzt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben zeigen gut definierte Strukturen die frei von Redepositionseffekten sind (Abb. 2).

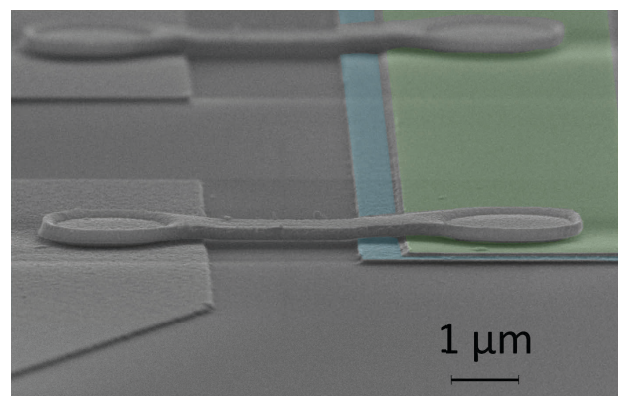


Abb. 2: SEM Aufnahme der fertigen Kondensatorstruktur. Zu sehen ist die obere (blau) und untere (grün) Elektrode.

Anschließend wurden magneto-optische Kerreffekt Messungen (MOKE) in polarer Geometrie (Magnetfeld parallel zur Probennormale) durchgeführt (Abb. 3). Deutlich zu erkennen ist die Abnahme des Sättigungsfeldes mit abnehmender Fe-Dicke. Die während der Magnetisierung verrichtete Arbeit ist:

$$(1) \quad E = -\mu_0 M_S \int_0^1 d\Phi_K$$

Wobei M_S , μ_0 und Φ_K die Sättigungsmagnetisierung, Vakuumpermeabilität und Kerr-Winkel sind. Für ultradünne magnetische Filme der Dicke d mit uniaxialer magneto-kristalliner Anisotropie K_U , und effektive Oberflächenanisotropie K_S setzt sich die magnetische Energie in Sättigung wie folgt zusammen:

$$(2) \quad E = -\frac{1}{2}\mu_0 M_S^2 + K_U + K_S/d$$

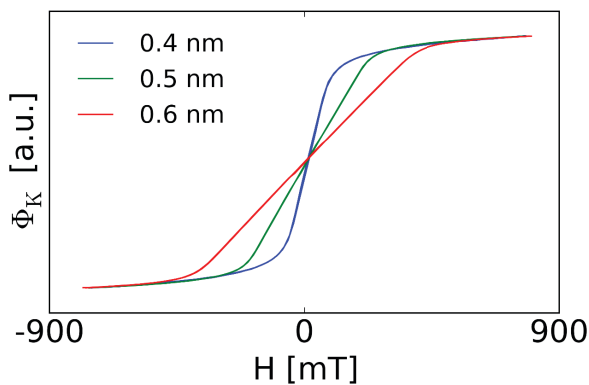


Abb. 3: Polare MOKE-Messungen an 0.4 nm, 0.5 nm und 0.6 nm Fe.

Mit Hilfe von Gleichung (1) und (2) wurden $K_S=243 \mu\text{Jm}^{-2}$ und $M_S=1.12 \text{ MA m}^{-1}$ bestimmt (Abb. 4). Die magnetische Oberflächenanisotropie in Fe/MgO wird maßgeblich durch die Hybridisierung der Fe-3d und O-2p Zustände bestimmt [1,2]. Extrem große Werte für die Oberflächenanisotropie von $K_S=3000 \mu\text{Jm}^{-2}$ werden für die Fe/MgO Grenzfläche vorhergesagt [3]. Sowohl eine über- als auch eine unter-Oxidation führt jedoch zu einer Reduktion der Oberflächenanisotropie. Durch gezieltes Ausheilen der Proben lässt sich die Oxidation beeinflussen und somit konnten experimentell Oberflächenanisotropien von bis zu $K_S=2000 \mu\text{Jm}^{-2}$ realisiert werden [3]. Nach Ausheilen der unserer Proben bei 200°C konnte die Oberflächenanisotropie auf $K_S=331 \mu\text{Jm}^{-2}$ erhöht werden. Berücksichtigt man weiterhin, dass für Schichtdicken kleiner 0.5 nm eine Abweichung

vom linearen Verhalten nach Gl. (2) einsetzt, lassen sich für die hergestellten Proben $K_S \sim 500 \mu\text{Jm}^{-2}$ und $M_S \sim 1.4 \text{ MA m}^{-1}$ abschätzen. Die Reduktion der Sättigungsmagnetisierung M_S gegenüber dem Volumenwert ($M_S=1.72 \text{ MA m}^{-1}$) wird vermutlich durch einen positiven Beitrag von K_U verursacht. Dieser wird durch die Gitterfehlpassung von 1.6 % zwischen Au und Fe erwartet.

Obwohl an diesen Proben elektrische Felder von bis zu 0.4 V/nm angelegt wurden, konnte keine Veränderung der Magnetisierungskurven in den MOKE-Messungen beobachtet werden. Die Ursache für dieses Verhalten ist bisher nicht bekannt.

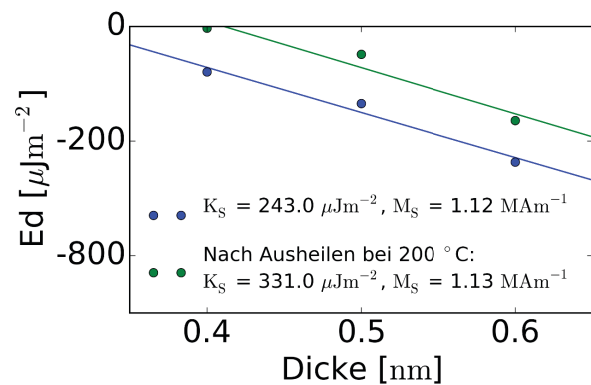


Abb. 4: Auftragung der Anisotropie-Energiedichte zur Bestimmung um die Oberflächenanisotropie K_S und Sättigungsmagnetisierung M_S (siehe Text).

- [1] J. Okabayashi, T. Yokoyama: Appl. Phys. Lett. **105** 122408 (2014).
- [2]: H. X. Yang: Phys. Rev. B **84**, 054401 (2011)
- [3]: J. W. Koo, K. Hono: Appl. Phys. Lett. **103**, 191401 (2013)

Die Untersuchungen wurden als Teil des Projektes „Electric Control of Magnetization Dynamics (ECOMAGICS)“ durchgeführt. Dieses Projekt wird durch den Europäischen Forschungsrat (ERC) durch Starting Grant no. 280048 gefördert.

Gründungsprojekt im NanoWerk: Computergenerierte Hologramme

Stephan Erbe², Raik Urbansky¹

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

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

Ein kurzer Überblick

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

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

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

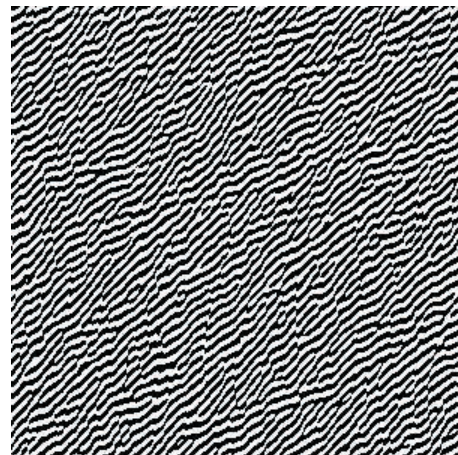


Abb. 1: Binäres Amplitudenhologramm „LOGO“, Rekonstruktion siehe Abb. 2

In Vorversuchen mit einer freien Software zur Berechnung von Computergenerierten Hologrammen für die heimische Anwendung ließ sich zeigen, dass die Umsetzung einer zweidimensionalen Bilddatei in ein CGH und anschließend in eine brauchbare Rekonstruktion sehr gut funktioniert. Siehe Abb.1,2

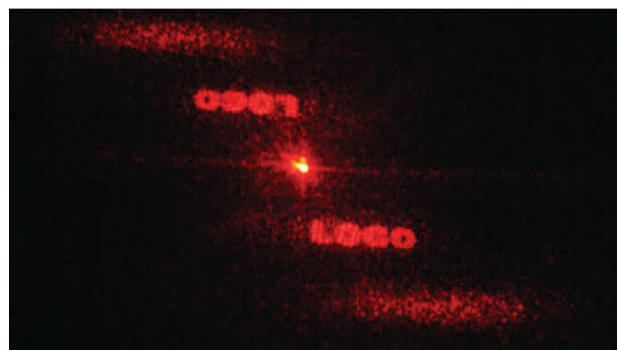


Abb. 2: +1. Und -1. Ordnung des Testhologramms „LOGO“, Amplitudenhologramm, Pixelgröße: 25µm

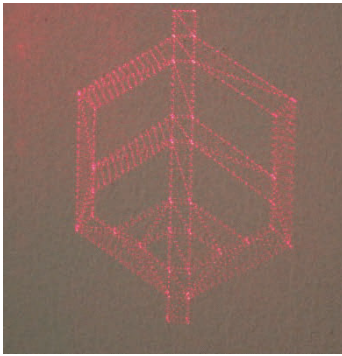


Abb. 3: 1. Ordnung des 3D-CMAT-Logos in 633nm, Amplitudenhologramm mit Chromschicht als Absorber, Pixelgröße: $3\mu\text{m}$

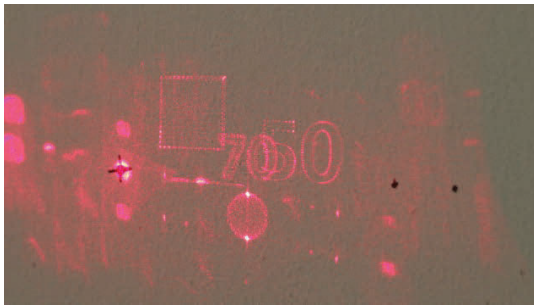


Abb. 4: 1. Ordnung Tiefentest in 633nm, Amplitudenhologramm mit Chromschicht als Absorber, Pixelgröße: $3\mu\text{m}$

Mittels einer eigenen Software ist die 2D als auch 3D Umsetzung möglich. Die Vorversuche mit Amplitudenhologrammen (geringe Lichtausbeute) auf chrombeschichteten Quarzplatten zeigen die weiteren Möglichkeiten (Abb. 3).

Beim Test der Tiefenschärfe (Abb. 4) sieht man die 50 – für 50cm Sichtabstand – scharf und größer als die dahinter liegende 70. Beide Zahlen wurden mit der gleichen Größe als Modell entworfen. Auffällig sind neben den gewünschten Zahlen, der Kugel, dem Quader und dem Tetraeder viele unerwünschte Beugungen und die nullte Ordnung zu sehen. Das liegt zum einen an der Größe der Ausgangsmodelle und der Berechnung, zum anderen an den Amplitudenhologrammen selbst.

Zur Erhöhung der Lichtausbeute und Einsparung mehrerer Prozessschritte, von denen einige schwierig umsetzbar sind, hin zum gewünschten Endprodukt wird nun ein Phasenmodulator zum Einsatz kommen. Damit lassen sich Verfeinerungen am Bildentstehungsprozess schneller durchführen (Abb. 4).

Die 3D-Modelle selbst werden als Polygongkörper entworfen. Zur einfachen Weiterverarbeitung in der Berechnungssoftware werden diese Körper in Punkte zerlegt. Mit der Weiterentwicklung der Software werden zukünftig die reflektiven Flächen der Körper und nicht nur deren Schnittpunkte zur Berechnung herangezogen.

Mit dem Modulator wird letztendlich das dreidimensionale bewegte Bild für den Betrachter projiziert, das 1:1 dem entworfenen Modell entspricht.

Da drei Farblaser zur Verfügung stehen ist als letzter Schritt die RGB-Vollfarbumsetzung geplant, um komplette Szenen 1:1 mit Licht zu kopieren.

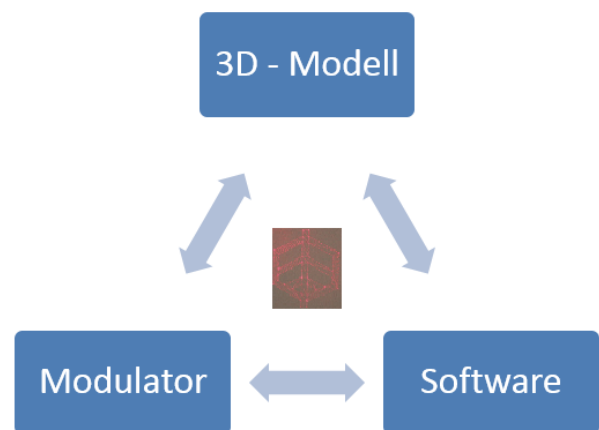


Abb. 5: schematisches Zusammenspiel der drei Hauptprozesse zur Bildentstehung

Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahltechnik mittels Sputtertechnik zur Untersuchung photovoltaischer CIGS-Schichten

Marco John und Reinhard Krause-Rehberg

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

Eine Untersuchungsmethode zur Charakterisierung von Defekten in Festkörpern ist die Positronenannihilations-Spektroskopie. Das Implantationsprofil von Positronen kann durch das „Makhov Profil“ beschrieben werden. Hieraus wird die Limitierung der Tiefenauflösung für große Beschleunigungsenergien deutlich. Zur Verbesserung dieser Tiefenauflösung wird die Probenoberfläche während der Messung mittels Argon-Ionen abgetragen.

Die Dopplerverbreiterungsspektroskopie (DBS) ist eine Untersuchungsmethode bei der mit Positronen Typ und Lage von Defekten in unterschiedlichen kristallinen Materialien charakterisiert werden können. Für die Untersuchung der Lage der Defekte in der Probe wird die Beschleunigungsenergie der Positronen variiert. Das Implantationsprofil der Positronen wird durch das „Makhov Profil“ beschrieben. In Abbildung 1 wurde dieses Implantationsprofil energieabhängig dargestellt.

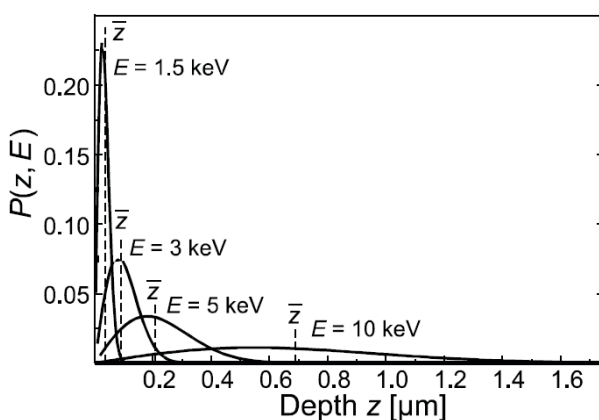


Abb. 1: Makhov Profile $P(z, E)$ in Silizium für 4 Beschleunigungsenergie der eingestrahltten Positronen [1]

Hier wird deutlich, dass für hohe Positronenenergien durch die Unschärfe des Implantationsprofils keine genaue Lokalisierung einer Defektstruktur möglich ist.

Um bei der Defektcharakterisierung das Problem der Unschärfe des Implantationsprofils zu Umgehen wurde bei früheren eigenen Untersuchungen gezeigt, dass durch schrittweises Abtragen der Probenoberfläche mittels Argon-Ionen die Struktur des Probenmaterials nur oberflächlich geschädigt wird. Es werden keine zusätzlichen Defektcluster o.Ä. in der Tiefe der Probe erzeugt. Somit kann die Struktur der Probe unterhalb der Oberfläche durch die Wahl einer geeigneten Positronenenergie weiterhin untersucht werden, ohne dass die Implantation der Argon-Ionen die Ergebnisse verfälscht.

Unter diesen Voraussetzungen wurde ein Schichtsystem aus a-Si und SiO₂ untersucht. Hierfür wurde die Probenoberfläche in 100 nm Schritten abgetragen und nach jedem Sputterschritt mit einer konstanten Positronenenergie von 2,5 keV untersucht. Für den Vergleich dieser Untersuchungsmethode mit der konventionellen energieabhängigen DBS sind in Abbildung 2 die Ergebnisse beider Messungen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass durch den Probenabtrag zwischen den Messungen eine Verbesserung der Tiefenauflösung erzielt werden konnte, da die unterschiedlichen Schichten klar erkennbar sind.

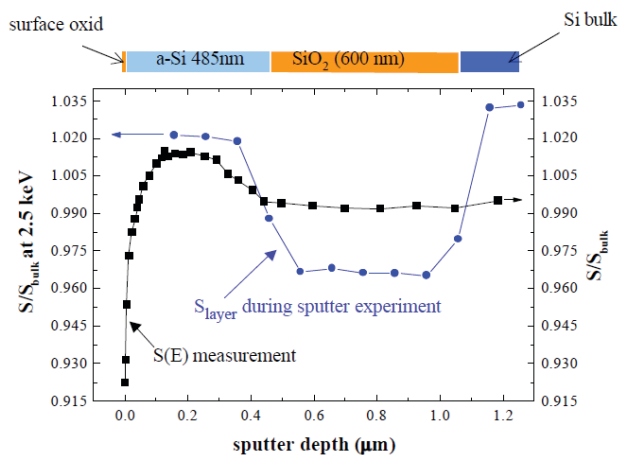


Abb. 2: Vergleich zwischen der konventionellen DBS (schwarz) und der verbesserten Methode (blau) zur Untersuchungen von Defekten .

Zur Verbesserung der Tiefenauflösung für Untersuchung von CIGSe-Solarzellen mit dem Positronenstrahlsystem POSSY in Halle wurde an dieses System eine Kaufmann-Ionenquelle installiert. Diese ermöglicht den Abtrag der Probenoberfläche bei gleichzeitiger Defektuntersuchung mit Positronen. Hierfür werden Ar-Ionen mit einer maximalen Spannung von $U=1$ kV beschleunigt und mit einem maximalen Strahlstrom von $I=10$ mA auf die Probe geleitet. Während der Bestrahlung mit Ionen erfolgt die DBS mit einer Positronenenergie von 4 keV, d.h. mit guter Tiefenempfindlichkeit kurz hinter der Oberfläche (s. Abb. 1).

Da der Oberflächenabtrag in-situ erfolgt, befindet sich die Probe während der gesamten Messung im Vakuum. Dies verhindert eine Degradation an der Oberfläche der CIGSe-Probe, was beim Transport an Luft nicht vermeidbar wäre (externer Oberflächenabtrag).

Abbildung 3 zeigt den Vergleich der konventionellen DBS (schwarz) und die Defektuntersuchung mittels in-situ Oberflächenabtrag (rot) für ein komplettes CIGSe Schichtsystem. Es ist ersichtlich, dass mit einer maximalen Positronenenergie von 13 keV nur die ZnO-Deckschicht untersucht werden konnte (konventionelle Messung). Durch den Oberflächenabtrag ist es jedoch möglich die gesamte Probe bis zum Substrat zu untersuchen. Somit ist ersichtlich, dass diese Methode eine signifikante Verbesserung der Tiefenauflösung bei der Untersuchung mittels Positronenannihilations-Spektroskopie bewirkt.

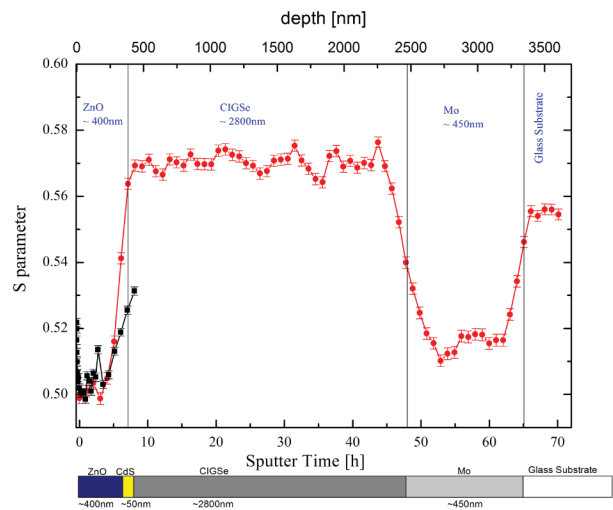


Abb. 3: Tiefenabhängige Defektuntersuchung einer CIGSe-Solarzelle durch in-situ Sputterabtrag der Oberfläche.

Man erkennt alle relevanten Schichten der Solarzelle. Insbesondere wird deutlich, dass die photoempfindliche CIGSe-Schicht kein ausgeprägtes Defektprofil aufweist. Dieses Ergebnis wäre mit der konventionellen S(E)-Technik nicht zu erhalten gewesen.

[1] Makhov A.F. (1961): Sov. Phys. Sol. State **2** 1934.

[2] M. A. Green: *Third Generation Photovoltaics*. Berlin: Springer 2003.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts PosiAnalyse (05K2013) durchgeführt. Projektpartner sind das MLZ München-Garching und das Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR).

Publikationen des IZM/CMAT

Referierte Zeitschriften

- N. Y. Arutyunov, V. V. Emtsev, R. Krause-Rehberg, C. Kessler, M. Elsayed, G. A. Oganessian, V. V. Kozlovski:
Cascade phonon-assisted trapping of positrons by divacancies in n-FZ-Si (P) single crystals irradiated with 15 MeV protons.
 AIP Conf. Proc. **1583** (2014) 41. DOI 10.1063/1.4865601
- J. Bartoš, H. Švajdlenková, M. Lukešová, Y. Yu, R. Krause-Rehberg:
Molecular dynamics and free volume in organic glass-formers: A series of oligomer and polymer 1,4-poly(isoprene).
 Chem. Phys. Lett. **602** (2014) 28. DOI 10.1016/j.cplett.2014.04.006
- J. Čížek, M. Vlček, F. Lukáč, O. Melikhova, I. Procházka, W. Anwand, A. Wagner, M. Butterling, R. Krause-Rehberg:
Positron annihilation in flight: experiment with slow and fast positrons.
 J. Phys. Conf. Ser. **505** (2014) 012043. DOI 10.1088/1742-6596/505/1/012043
- K. Drogowska, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, A. G. Balogh:
About the defect structure in differently doped PZT ceramics: A temperature dependent positron lifetime study.
 Cer. Intern. **40** (2014) 9127. DOI 10.1016/j.ceramint.2014.01.127
- C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, H. S. Leipner, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige, S. G. Ebbinghaus:
A solution-based approach to composite dielectric films of surface functionalized CaCu₃Ti₄O₁₂ and P(VDF-HFP).
 J. Mater. Chem. A **2** (2013) 2266. DOI 10.1039/C3TA14379A
- C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, H. S. Leipner, G. Wagner, M. Diestelhorst, C. Pientschke, H. Beige, S. G. Ebbinghaus:
Enhanced dielectric properties of sol-gel-BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization.
 RSC Adv. **4** (2014) 40321. DOI 10.1039/c4ra03715d
- J. Glenneberg, M. Zenkner, G. Wagner, S. Lemm, C. Ehrhardt, W. Münchgesang, A. Buchsteiner, M. Diestelhorst, H. Beige, S. G. Ebbinghaus, H. S. Leipner:
Morphological and microstructural investigations of composite dielectrics for energy storage.
 RSC Adv. **4** (2014) 61268. DOI 10.1039/C4RA07354A
- M. Grünwald, N. Homonnay, J. Kleinlein, G. Schmidt:
Voltage-controlled oxide barriers in organic/hybrid spin valves based on tunneling anisotropic magnetoresistance.
 Phys. Rev. B **90** (2014) 205208. DOI 10.1103/PhysRevB.90.205208
- S. Hartnauer, L. A. Wägele, F. Syrowatka, G. Kaune, R. Scheer:
Co-evaporation process study of Cu₂ZnSnSe₄ thin films by in situ light scattering and in situ X-ray diffraction.
 phys. stat. sol. (a) **212** (2014) 356. DOI 10.1021/bm501286f
- I. Höger, T. Schmidt, A. Landgraf, M. Schade, A. Gawlik, G. Andrä, H. S. Leipner, F. Falk:
In situ excimer laser irradiation as cleaning tool for solid phase epitaxy of laser crystallized polycrystalline silicon thin films.
 phys. stat. sol. (a) **210** (2013) 2729. DOI 10.1002/pssa.201330056

J. Kleinlein, B. Ocker, G. Schmidt:

Using giant magneto resistance stripes to efficiently generate direct voltage signals from alternating current excitations.

Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 153507. DOI 10.1063/1.4871383

H. S. Leipner:

Nicht technologieneutral.

Phys. J. 13 (2014) 13.

M. S. Niepel, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, T. Groth:

Combined topographical and chemical cues on planar surfaces alter the performance of human fibroblasts.

Bionanomater. 15 (2014) S157.

A. D. Pogrebnjak, G. Abadias, P. Chartier, O. V. Bondar, I. V. Yakushchenko, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D. A. Kolesnikov, V. M. Beresnev, J. Partyka:

Influence of deposition parameters and thermal annealing on the structure and properties of nitride coatings (TiHfZrVNb)N.

Acta Phys. Pol. A 125 (2014) 1296.

A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, A. A. Bagdasaryan, O. V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, O. V. Sobol:

Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions.

Mater. Chem. Phys. 147 (2014) 1079. DOI 10.1016/j.matchemphys.2014.06.062

N. Sardana, T. Birr, S. Schlenker, C. Reinhardt, J. Schilling:

Surface plasmons on ordered and bi-continuous spongy nanoporous gold.

New J. Phys. 16 (2014) 063053. DOI 10.1088/1367-2630/16/6/063053

M. Schade, B. Fuhrmann, C. Bohley, S. Schlenker, N. Sardana, J. Schilling, H. S. Leipner:

Regular arrays of Al nanoparticles for plasmonic applications.

J. Appl. Phys. 115 (2014) 084309. DOI 10.1063/1.4867369

M. Schade, T. Mchedlidze, M. Kittler, H. S. Leipner:

Light induced crystallization of an amorphous silicon film embedded between silicon oxide layers.

phys. stat. sol. (b) 251 (2014) 439. DOI 10.1002/pssb.201349143

V. G. Talalaev, G. E. Cirlin, L. I. Goray, B. V. Novikov, M. E. Labzovskaya, J. W. Tomm, P. Werner, B. Fuhrmann, J. Schilling, P. N. Racec:

Effect of nanobridges on the emission spectra of a quantum dot-quantum well tunneling pair.

Semicond. 48 (2014) 1178. DOI 10.1134/S1063782614090218

B. Г. Талалаев, Г. Э. Цырлин, Л. И. Горай, Б. В. Новиков, М. Э. Лабзовская, J. W. Tomm, P. Werner, B. Fuhrmann, J. Schilling, P. N. Racec:

Влияние наномостиков на спектр излучения туннельной пары квантовая точка-квантовая яма.

Физ. Тех. Полупров. 48 (2014) 1209.

A. A. Tonkikh, N. D. Zakharov, C. Eisenschmidt, H. S. Leipner, P. Werner:

Aperiodic SiSn/Si multilayers for thermoelectric applications.

J. Cryst. Growth 392 (2014) 49. DOI 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.047

M. Wahler, B. Büttner, H. H. Blaschek, N. Homonnay, O. Wid, K. J. O'Shea, D. McGrouther, D. A. MacLaren, G. Schmidt:

Controlling magnetic anisotropy in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanostructures.

Appl. Phys. Lett. 104 (5) (2014) 052408. DOI 10.1063/1.4863978

K. Yildiz, U. Akgul, H. S. Leipner, Y. Atici:

Microstructure of thermoelectric $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ film.

Appl. Phys. A **117** (2014) 1387. DOI 10.1007/s00339-014-8560-7

Y. Yu, D. Bejan, R. Krause-Rehberg:

Free volume investigation of imidazolium ionic liquids from positron lifetime spectroscopy.

Fluid Phase Equilibria **363** (2014) 48.

M. Zhao, L. Li, C. Zhou, F. Heyroth, B. Fuhrmann, K. Maeder, T. Groth:

Improved stability and cell response by intrinsic cross-linking of multilayers from collagen I and oxidized glycosaminoglycans.

Biomacromolecules **15** (2014) 4272. DOI 10.1021/bm501286f

D. Zvezhinskiy, M. Butterling, A. Wagner, R. Krause-Rehberg, S. V. Stepanov:

The evidence of quasi-free positronium state in GiPS-AMOC spectra of glycerol.

Acta Phys. Pol. A **125** (2014) 821.

Qualifizierungsarbeiten

C. Bluhm:

Positronen-Lebensdauermessungen an Silikagelen.

Bachelorarbeit (2014).

T. Burwig:

Justierung des Scansystems eines Rastertransmissionselektronenmikroskops.

Bachelorarbeit (2014).

T. Cudrig:

Defektstudien an photovoltaischen CIGS-Schichten mittels Positronenannihilation.

Bachelorarbeit (2014).

L. Fröhlich:

Untersuchung von Nanoporen in dielektrischen low-k Schichten.

Bachelorarbeit (2014).

E. Hirschmann:

Konzept für einen digitalen Positronen-Lebensdauer-Messplatz auf der Basis von internationalen Forschungsergebnissen.

Bachelorarbeit (2014).

D. Oriwol:

Die Versetzungsstruktur von multikristallinem Silicium aus der industriellen VGF-Blockkristallisation.

Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus (2014).

Eingeladene Vorträge/Tagungsbeiträge

R. Krause-Rehberg, A. Wagner:

The EPOS System (ELBE Positron Source) at Helmholtz Centre Dresden-Rossendorf and first experiments at photovoltaic CIGS layers.

AIST and University of Tsukuba, September 2014, invited talk.

R. Krause-Rehberg, A. Wagner:

The EPOS System (ELBE Positron Source) at Helmholtz Centre Dresden-Rossendorf.

PSD-14, Kyoto, Japan, 14.–19. September 2014, invited talk.

H. S. Leipner:

Smarte Energienutzung.

BTU Cottbus, 2014-05-17, eingeladener Vortrag.

D. Oriwol, H. S. Leipner, A. N. Danilewsky, L. Sylla, W. Seifert, M. Kittler, J. Bauer:

Formation of dislocation pile ups and subgrain boundaries in multicrystalline silicon.

12th International workshop on Beam injection assessment of microstructures in semiconductors, Tsukuba, Japan, June 2014, invited talk.

J. Glenneberg, G. Wagner, T. Großmann, S. Ebbinghaus, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige, H. Leipner:

Characterization of 0–3 high permittivity composite capacitors for energy storage.

DPG-Frühjahrstagung Dresden, 2014-04-02.

R. Göckeritz, B. Fuhrmann, N. Homonnay, T. Richter, A. Müller, G. Schmidt:

Vertical organic spin-valves with sub-micrometer lateral dimensions.

DPG-Frühjahrstagung Dresden, 2014-03-31.

R. Krause-Rehberg:

History of PSD/PSSD from PSD-87 to PSD-14.

PSD-14, Kyoto, Japan, 14.–19. September 2014.

H. S. Leipner, P. Werner, K. Bertram, M. Trutschel, B. Fuhrmann, A. Tonkikh:

Silicon-based thin films and 0–3 composites with very low thermal conductivity.

MRS Spring meeting San Francisco, 2014-04-29.

M. S. Niepel, O. Riel, H. S. Leipner, B. Fuhrmann, T. Groth:

Polyelectrolyte assembly on nanostructured biomaterial surfaces.

41st Congress of the European society for artificial organs, Roma 2014-09.

M. S. Niepel, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, T. Groth:

Combined topographical and chemical cues on planar surfaces alter the performance of human fibroblasts.

Annual conference of the German Society for Biomaterials, Dresden 2014-11.

D. Oriwol, H. S. Leipner, A. N. Danilewsky, L. Sylla, W. Seifert, M. Kittler, J. Bauer:

Dislocation clusters in multicrystalline silicon.

International conference on Extended defects in semiconductors, Göttingen 2014.

I. Ratschinski, H. S. Leipner, N. Wüst, G. Leibiger, F. Habel:

Motion of dislocations at Vickers indentations in (0001) GaN.

12th International workshop on Beam injection assessment of microstructures in semiconductors, Tsukuba, Japan, June 2014.

I. Ratschinski, H. S. Leipner, N. Wüst, G. Leibiger, F. Habel:

Motion of dislocations in freestanding (0001) GaN single crystals.

International conference on Extended defects in semiconductors, Göttingen 2014.

M. Trutschel, J. Glenneberg, S. Ebbinghaus, P. Werner, H. S. Leipner:

Hybrid Si/AlO_x thin films of the electron crystal–phonon glass type.

DPG-Frühjahrstagung Dresden, 2014-04-01.

Poster und weitere Publikationen

T. Band, M. Diestelhorst, M. Zenkner, H. Leipner, S. Ebbinghaus, A. Rost:

Dielectric, ferroelectric, and energy density properties of barium titanate based ceramics.

Poster DPG-Frühjahrstagung, Berlin 2015.

N. Homonnay, T. Richter, M. Wahler, K. O'Shea, F. Heyroth, G. Schmidt:

Ferromagnetic oxides for spin dynamics.

International workshop Functionality of oxide interfaces, Kloster Irsee/Augsburg, 10.–14. März 2014.

R. Krause-Rehberg, E. Hirschmann, A. Müller, M. Elsayed:

A digital positron lifetime spectrometer.

PSD-14, Kyoto/Japan, 14.–19. September 2014.

I. Ratschinski, H. S. Leipner, N. Wüst, G. Leibiger, F. Habel:

Motion of dislocations at Vickers indentations in (0001) GaN.

12th International workshop on Beam injection assessment of microstructures in semiconductors, Tsukuba, Japan, June 2014.

M. Trutschel, S. Ebbinghaus, P. Werner, H. S. Leipner:

Hybrid Si/Al₂O₃ thin films as thermoelectric materials.

12th European Conference on Thermoelectricity Madrid (2014).

M. Wahler, N. Homonnay, O. Wid, A. Müller, F. Heyroth, B. Büttner, H.-H. Blaschek, K. J. O'Shea, D. McGrouther, D. A. MacLaren, G. Schmidt: Magnetic properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanostructures. International workshop Functionality of oxide interfaces, Kloster Irsee/Augsburg, 10.–14. März 2014.

O. Wid, M. Wahler, N. Homonnay, T. Richter, G. Schmidt:

Parametric pumping of pulse induced ferromagnetic resonance in yttrium iron garnet films.

International workshop Functionality of oxide interfaces, Kloster Irsee/Augsburg, 10.–14. März 2014.

Mitveranstalter von Tagungen

Tagung des Fachverbandes MI: Mikrosonden+Mikroskopie zur DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, 30. März – 04. April 2014. Organisatoren E. Langer, H. S. Leipner.

International workshop on Positron studies of defects 2014 (PSD-14) 14.–19. September 2014 Kyoto, Japan. Mitglied des International Advisory Committees: R. Krause-Rehberg.

18. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik, 29. September – 01. Oktober 2014 Kaiserslautern. Mitglied des wissenschaftlichen Komitees H. S. Leipner.

