



# Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften

**Jahresbericht 2016/2017**



**Martin-Luther-Universität  
Halle–Wittenberg**





# .: Nanotechnikum Weinberg :.



Interdisziplinäres Zentrum  
für Materialwissenschaften

**Jahresbericht 2016/2017**



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](http://www.cmat.uni-halle.de)  
 [info@cmat.uni-halle.de](mailto:info@cmat.uni-halle.de)  
☎ 0345-55 25 471

Redaktion: H. S. Leipner  
© All rights reserved CMAT Halle 2018



## Grußwort

Als geschäftsführender Direktor des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften möchte ich mich kurz vorstellen. Ich leite als Professor die Arbeitsgruppe für Nanostrukturierte Materialien am Institut für Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität. Zurzeit leite ich als geschäftsführender Direktor das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften (IZM) in Zusammenarbeit mit den anderen Direktoren und Herrn PD Dr. Leipner als Wissenschaftlichem Geschäftsführer. Seit 2010 geben wir jährlich für das IZM einen Jahresbericht heraus, der über die Aktivitäten im Zentrum selbst und im Reinraum des Nanotechnikums berichten soll. Im Jahr 2016/2017 fand eine Evaluation des IZM statt, die viel Zeit in Anspruch nahm. Dafür gibt es diesmal einen Bericht über die Jahre 2016 und 2017.

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

Georg Schmidt



# Inhaltsverzeichnis

Einleitung	6
Personal des IZM	8
Drittmittelfinzen	9
Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg	11
Ausgewählte Forschungsergebnisse	17
Kolloid-definierte optische Oberflächen und Strukturen mit maßgeschneiderten Streueigenschaften	19
Mehrlagenprozess mit hohem Kontrastverhältnis zur Herstellung von 3D-Nanostrukturen	21
Nahezu hyperuniforme Strukturen durch Kolloiddeposition mit gesteuerter Unordnung	23
Strukturierte Rückkontakte für CIGSe-Solarzellen mit ultradünnen Absorberschichten	25
Production of macro porous silicon and additional surface functionalization for biochip applications	27
Elektrisch induzierte magnetische Anisotropie an ultradünnen epitaktischen Eisenschichten	29
Radiation damping in ferromagnetic resonance induced by a conducting spin	31
Temperature dependent giant resistance anomaly in LaAlO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> nanostructures	33
Spin pumping and inverse spin Hall effect in ultrathin SRO films around the percolation limit	37
Einfluss verschiedener Partikel auf die Leitfähigkeit eines Oxid–Polymer-Filmkondensators	39
Herstellung von Multischichtkondensatoren mittels Linearbeschichtung	41
Elektrische Leitfähigkeit in Keramik-Polymer Kompositfilmen	43
„InZell“ – Intelligente Feststoffzelle	45
3D X-ray microscopy of particle distribution of ceramic fillers in polymer composite films	47
Inflammatory responses to biomaterials with GAG-polymeric drug conjugate immobilization	51
Development of anti-inflammatory surfaces using microtopographies and glycosaminoglycans	53
Use of cationic liposomes embedded onto polyelectrolyte multilayer system for controlled release	55
Ternary multilayer systems from polysaccharides and transition metal ions for tissue engineering	57
Geträgerte Gold-Nanopartikel als alternative Katalysatoren für den Einsatz in Brennstoffzellen	59
Bifunctional heterostructure assembly for highly efficient and stable overall water splitting	61
Enhanced spontaneous emission from Ge(Si)-quantum dots embedded in silicon Mie-resonators	63
Periodic metal resonator chains for Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)	65
Elektrisch induzierte magnetische Anisotropie an ultradünnen epitaktischen Eisenschichten	67
Gas sorption and crystallographic porosities of cadmium–imidazolate frameworks	69
SiN <sub>x</sub> :H-Schichten zur Oberflächenpassivierung von kristallinen Silizium-Solarzellen	71
Quantenpunkte und Quantentopf in InGaAs-Tunnelinjektion-Licht-emittierenden Bauelementen	73
Clustern von Versetzungen während des Blockgießens von Silicium	75
Publikationen des IZM	77

## Das Forschungsnetzwerk im Nanotechnikum Weinberg

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

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

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

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



## 2016/2017 – Weitere Vernetzung



Die Evaluation ist geschafft. Es war ein langer Prozess mit Erstellung des Evaluationsreports, dem Einholen der Gutachten sowie der letztendlichen Entscheidung des Senats. Noch einmal vielen Dank an alle Mitwirkenden, insbesondere an die Gutachter. Die Evaluation hat aber auch noch einmal gezeigt, dass wir auf einem guten Weg sind. Die Gutachter haben unter anderem das IZM als „sehr leistungsfähiges und gut strukturiertes Zentrum“ mit einer „sehr vollständigen und aktuellen Infrastruktur“ bezeichnet, das seine Aufgabe in sehr guter Weise erfüllt. Zugleich wurde dem IZM „großes technologisches und interdisziplinäres Potenzial“ und eine „beispielgebende Unterstützung der interdisziplinären Forschung der drei naturwissenschaftlichen Fakultäten I–III der MLU“ bescheinigt. Ich denke, dass wir mit diesem Resultat hoch zufrieden sein können. Der Evaluationsprozess mit all seinen Schritten hat aber auch viel Zeit gekostet, so dass im Jahr 2016 kein separater Jahresbericht herausgegeben wurde. Dafür deckt der vorliegende Bericht nun sowohl das Jahr 2016 als auch 2017 ab.

Zu bemerken ist, dass die Arbeit der Mitglieder es ermöglicht hat, an die Beschaffung neuer Geräte zu gehen. So ist eine Handschuhbox für den Grauraum zur Arbeit an organischen Systemen für die Photovoltaik beschafft worden. Außerdem steht ab dem Frühjahr 2018 ein maskenloser UV-Belichter zur Verfügung, der wahrscheinlich den klassischen Mask-Aligner über kurz oder lang ersetzen wird.

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 weiterläuft 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. T. Groth	Institut für Pharmazie	
Prof. Dr. I. Mertig	Institut für Physik	
Prof. Dr. R. Scheer	Institut für Physik	

### Wissenschaftlicher Beirat

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

### Permanente Mitarbeiter

P. Schmöller	Sekretariat, Projektverwaltung (bis 2017)
S. Stahn	Sekretariat, Projektverwaltung (ab 2017)
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
EU	Ecomagics	01.01.2012–31.12.2016	1.500.000	G. Woltersdorf
BMBF	PosiAnalyse	01.07.2013–31.12.2016	256.500	R. Krause-Rehberg
BMBF	C <sup>3</sup> Superkon	01.07.2015–31.03.2017	312.000	H. S. Leipner
DFG	SFB 1538	01.06.2014–31.05.2017	338.000	G. Schmidt G. Woltersdorf
DFG	GR 1290/10-1	01.05.2013–31.07.2017	264.000	T. Groth
DFG	Spincat	01.10.2014–30.09.2017	398.000	G. Schmidt G. Woltersdorf
DFG	KR1269/24-1	11.05.2015–10.05.2018	207.700	R. Krause-Rehberg
DFG	Hyperlinsen	01.07.2015–30.06.2018	200.000	J. Schilling
DFG	OSV	01.09.2016–31.08.2019	210.500	G. Schmidt
BMBF	Struktursolar II	01.10.2015–31.12.2019	955.000	R. Scheer
DFG	SFB 762 TP B9	01.01.2016–31.12.2019	541.000	G. Schmidt
LSA	Photovoltaik und Photonik	01.08.2016–31.12.2019	1.500.000	J. Schilling D. Lausch
DFG	Tailored Disorder	01.07.2015–31.08.2018	220.850	R. Wehrspohn
LSA	CBS7	01.10.2016–30.09.2019	238.000	T. Groth
ESF	AGRIPOLY Funktionspolymere	01.10.2017–30.09.2020	78.000	T. Groth
DAAD	Antiinflammatorische Oberflächenmodifizierungen	01.10.2015–30.04.2019	45.000	T. Groth

### Industrieprojekte

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





## Ausstattungsliste des Nanotechnikums Weinberg

### Reinraumbereich

Reinraumtrakt: 200 m<sup>2</sup> Reinraum der Klasse 100, 410 m<sup>2</sup> Reinraum der Klasse 10000, 10 m<sup>2</sup> 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*
- OBIDUCAT Nanoimprinter NIL-2,5" [MPI für Mikrostrukturphysik]  
*Hotembossing max. 250 °C, 70 bar, max Stempel-Substratgröße 65 mm Durchmesser*
- Laserinterferenzlithographie [IZM/MPI für Mikrostrukturphysik]  
*Herstellung regelmäßiger Nanostrukturen mit Perioden von 150...700 nm, max. Probengröße: 50 mm Durchmesser, Laser: 266 nm, 10 mW*

### Trockenätzen

- Oxford Plasmalab 100 System [ZIK SiLi-nano]  
*reaktives Ionenätzen, Plasmaquelle RIE/ICP mit max. 300 W/5000 W, Wafer 4" oder 6", zwei Prozesskammern (F- bzw. Cl-Prozesse)*
- Plasmaätzer Diener Nano (Bj. 2007) [IZM]  
*Ätzen, Aktivieren und Reinigen von Oberflächen für nachfolgende Prozesse, Prozess- und Spülgase: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, Generator LF 40 kHz mit max. 300 W*
- Ionenstrahlätzanlage [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]

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

## Beschichtung

Hochvakuumanlagen zur homogenen Beschichtung ganzer Wafer

- Plasma-Laborsystem Roth & Rau PLS 500P (Bj. 1995) [IZM]  
*thermischer Verdampfer,  
DC-Sputtermagnetron mit 4"-Target zur Metallbeschichtung im HV*
- Sputteranlage X320 [IZM]  
*Prozessplatz für max. 3"-Wafer, vorhandene Targetmaterialien Ni, Fe–Ni-Legierungen, Cu*
- Elektronenstrahl-Bedampfungsanlage MSBA400 (Bj. 2006) [IZM]  
*6-fach Tiegelverdampfer 6 kW, Verdampfermaterialien: Pt, Au, Cr, Ti, Al  
Wafer bis 6", Strahlungsheizung bis 350 °C*
- ALD Beneq TFS 200 [Institut für Physik, AG Mikrostrukturbasiertes Materialdesign]  
*thermische und plasmagestützte Atomic Layer Deposition zur Abscheidung von ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 (SiH<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub>-Prozess), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Prozesse TMA/H<sub>2</sub>O, TMA/O<sub>2</sub>-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 mm<sup>2</sup> 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 5×5mm<sup>2</sup> 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 ( $\sigma$  bei 100 nm Kante), Höhenbereich: 524  $\mu$ m, max. Scanlänge: 55 mm*
- Zeiss Axiotron [IZM]  
*lichtmikroskopische Waferinspektion*
- Magnetooptische Kerrspektroskopie [Institut für Physik, AG Nanostrukturierte Materialien]  
*Charakterisierung ferromagnetischer Schichten bei Zimmertemperatur, max. Probengröße: 1,5  $\times$  1,5 cm<sup>2</sup>, 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 LaB<sub>6</sub>-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 LaB<sub>6</sub>-Kathode und Kathodolumineszenzspektrometer und EBIC-Zusatz (Point Electronic) zur mikroskopischen Charakterisierung elektrischer Eigenschaften, Bildverarbeitungssystem DISS4, Kühl-/Heiztisch, Vierpunktmessung*

### Klassische TEM- und SEM-Präparation für Festkörperproben

[IZM]

- Fadensägen, Ultraschallbohrer, Schleif- und Poliergeräte, Dimpler
- Precision Ion Polishing System Gatan 691  
*Ar-Ionenätzer*
- Gatan Duomill 600  
*Ar-Ionenätzer, Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff*
- Cressington 208 carbon coater  
*Kohlenstoffbeschichtung*

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

### Optische Charakterisierung

- Lichtmikroskop Leica DM RXE (Bj. 1995) [IZM]  
*Lichtmikroskop mit TV-Kamera zur Hellfeld-, Dunkelfeld- und Polarisationsmikroskopie in Verbindung mit einem SIS analysis Bildverarbeitungssystem, Extended focal imaging, differentieller Interferenzkontrast*
- Ramanmikroskop LabRam Dilor (Bj. 1999) [IZM]  
*zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität, Dotierung, Verspannung etc. von ramanaktiven Proben, räumliche Auflösung: 1...10  $\mu\text{m}$ , spektrale Auflösung: 2...6  $\text{cm}^{-1}$*
- spektrales Ellipsometer J. A. Woollam M-2000V (Bj. 2007) [IZM]  
*zur Bestimmung von Schichtdicke, Homogenität, Rauigkeit sowie komplexem Brechungsindex von dünnen Einzel- und Multischichten, 370...1000 nm*
- Zeiss Auflichtmikroskop Axio Imager [IZM]  
*Kontrast: HF/DF/DIC, Digitalkameraaufsatz zur Bildaufnahme, Objektive 5 $\times$ /20 $\times$ /100 $\times$*
- Ramanspektrometer Horiba LabRAM HR Evolution VIS-NIR (Bj. 2013) [ZIK SiLi-nano]  
*Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität, Dotierung, Relaxation etc. von ramanaktiven Proben; Anregungslaser: 532 nm und 633 nm; polarisationsabhängige Messungen; oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie*
- Glimmentladungsspektrometer GDA 750 HR (Bj. 2016) [Institut für Physik, AG Photovoltaik]  
*Hersteller SPECTRUMA Analytik GmbH, Glimmentladungsspektroskopie mit DC- und gepulstem HF-Plasmagenerator zur Elementanalyse im Tiefenprofil. Durchmesser der Messfläche 2,5 mm<sup>2</sup>. Optisches Spektrometer zur Detektion der im Plasma angeregten Elementlinien ausgestattet mit Photomultiplier-Kanälen und CCD-Detektor*
- Lumineszenzmessplatz [IZM, ZIK SiLi-nano]  
*Photolumineszenz, Elektrolumineszenz, Photolumineszenz-Emission für temperaturabhängige Messungen, He-Ne-Laser, He-Cd-Laser, hochauflösende Monochromatoren SP2357, SP2558, NIR-Detektoren Ge, InGaAs, CCD*

### Rasterkraftmikroskopie

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



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.





## Kolloid-definierte optische Oberflächen und Strukturen mit maßgeschneiderten Streueigenschaften

Peter M. Piechulla<sup>1</sup>, Alexander Sprafke<sup>1</sup>, Ralf B. Wehrspohn<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, Fachgruppe  $\mu$ MD, Heinrich-Damerow-Straße 4, 06120 Halle.

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

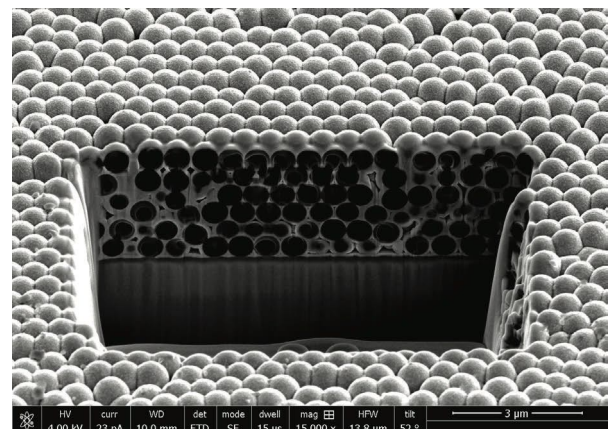
**Selbstorganisation von Kolloiden ist ein vielversprechender Bottom-up-Ansatz zur Herstellung zwei- und dreidimensionale photonischer Strukturen. Gegenüber der Strukturierung von Materialien mithilfe klassischer Photolithographie ergeben sich andere Designfreiheiten und Kostenvorteile. Eine Schlüsselanwendung sind Lichtmanagementstrukturen für Photovoltaik-Anwendungen.**

Mikro- und nanostrukturierte optische Oberflächen und Strukturen sind ein Forschungsfeld von großem und langanhaltendem Interesse, motiviert auch durch die Anwendung als Lichtmanagement-Struktur in optoelektronischen Bauteilen, wie beispielsweise Solarzellen [1]. Durch den immer breiteren Einsatz numerischer Simulationen ist die Definition von anwendungsspezifischen Strukturgeometrien stark erleichtert worden, allerdings ist die Herstellung gerechneter Strukturen oft nur unter großem Aufwand möglich. Ein Ansatz, diesem Rückstand in der praktischen Umsetzung zu begegnen, ist die Nutzung von Selbstorganisationseffekten bei Kolloiden.

Als Beispiel dient hier die Herstellung künstlicher Opale aus Kunststoffpartikeln. Eine monodisperse Kolloidsuspension wird auf ein Substrat aufgesprüht und die Partikel ordnen sich während des anschließenden Trocknungsprozesses in kristalliner Form an. Das so gewonnene Template wird durch Atomlagenabscheidung (ALD, Beneq TFS 200) konformal beschichtet, sodass stabile dreidimensionale Struktur entsteht, welche über die Schichtzusammensetzung einstellbare optische und elektrische Eigenschaften aufweist. Die optischen Eigenschaften der Schicht lassen sich beispielsweise anhand von flachen Referenzproben durch spektrale Ellipsometrie bestimmen. Das Kunststofftemplate wird nach der konformalen Beschichtung thermisch, über Zersetzung im Sauer-

stoffplasma oder durch Lösungsmittel herausgelöst.

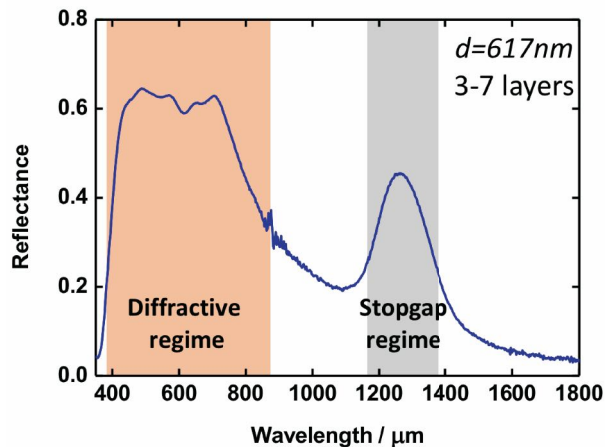
Zur qualitativen Beurteilung der Strukturen dient Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit per fokussiertem Ionenstrahl (SEM und FIB, Versa 3D von FEI) erzeugten Schnittflächen, wie in Abbildung 1 gezeigt. Hier ist eindrucksvoll die Eigenschaft von ALD zur Erzeugung nanostrukturierter Materialien zu erkennen.



**Abb. 1:** SEM-Aufnahme einer per FIB erzeugten Schnittfläche an einem ALD-invertierten Opal. Partikeldurchmesser: 617 nm.

Die Translationsymmetrie der Brechungsindexverteilung macht die Struktur zu einem photonischen Kristall, wobei die spektral aufgelöste Reflexion in Abbildung 2 gezeigt ist. Durch die Bandstruktur des photonischen Kristalls ergeben sich zwei verschiedene Regime, in denen die Reflexion besonders ausgeprägt ist. Im Stopgap-Regime ist die Ausbreitung von Licht des entsprechenden Wellenlängenbereichs in keiner Raumrichtung möglich. Im kurzwelligeren, diffraktiven Regime wird das Licht durch Beugung abgelenkt. Gerade dieser Effekt lässt sich für das eingangs erwähnt Lichtmanagement in Solarzellen nutzen, in dem man eine entsprechende Struktur auf die Rückseite eines dün-

nen Absorbers aufbringt. Das transmittierte Licht wird im schrägen Winkel zurück in den Absorber geleitet und breitet sich weiter in geführten Moden aus, sodass der Lichtweg und damit die Absorptionswahrscheinlichkeit im Absorber erheblich erhöht werden.



**Abb. 2:** Spektral aufgelöste Reflexion eines invertierten Opals aus 617 nm Partikeln.

Im Fall von Solarzellen muss dieser rückseitige Opal zusätzlich die Funktion einer Kontaktschicht erfüllen, also elektrisch leitfähig sein, was bei dem verwendeten TCO Aluminium-dotierten Zinkoxid gegeben ist [2].

Neben den gezeigten dreidimensionalen, periodischen Strukturen wird verstärkt auch an unregelmäßigen Strukturen mit gezielter Störung der Periodizität gearbeitet, hier vor allem bei in der Ebene angeordneten Partikeln. Im Allgemeinen lassen sich so die Streueigenschaften breitbandig auf die jeweilige Anwendung optimieren [3].

[1] Bermel, Luo, Zeng, Kimerling, Joannopoulos: *Optics Express*. **15** (2007), 16986

[2] Otto, Kroll, Käsebier, Lee, Putkonen, Salzer, Miclea, Wehrspohn: *Advanced Materials*. **22** (2010), 5035–5038.

[3] Wiesendanger, Zilk, Pertsch, Lederer, Rockstuhl: *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013), 131115.

**Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts StrukturSolar II (03EK3570A) durchgeführt.**

## Entwicklung eines Mehrlagenprozesses mit hohem Kontrastverhältnis zur Herstellung von 3D-Nanostrukturen mit Elektronenstrahlithographie

P. Trempler<sup>1</sup>, F. Heyroth<sup>2</sup>, M. Schirmer<sup>3</sup>, C. Kaiser<sup>3</sup>, T. Mai<sup>3</sup> and G. Schmidt<sup>1,2</sup>

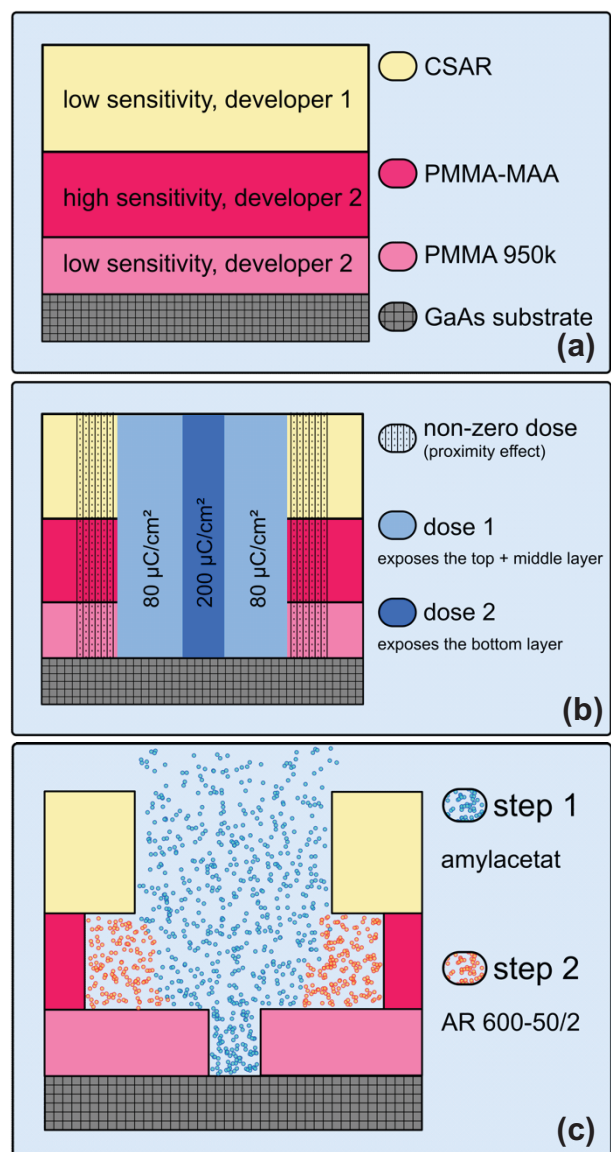
<sup>1</sup> Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

<sup>2</sup> Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

<sup>3</sup> ALLRESIST GmbH, Am Biotop 14, 15344 Strausberg

Freihängende Nanostrukturen werden für viele Anwendungsfälle wie z.B. bei MEMS Strukturen oder Cantilevern benötigt. In Transistoren mit hoher Elektronenbeweglichkeit (HEMT) wird häufig eine T-Gate-Geometrie verwendet. Um solche 3-dimensionale Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlithographie und nachfolgender Beschichtung sowie anschließendem lift-off zu erzeugen gibt es verschiedene Methoden: Zum einen kann der Resist durch Verwendung unterschiedlicher Beschleunigungsspannungen unterschiedlich tief strukturiert werden [1]. Zum anderen lassen sich in einem Mehrschichtsystem aus Resists mit unterschiedlicher Empfindlichkeit (z.B. PMMA mit unterschiedlichem Molekulargewicht) die einzelnen Lagen mit unterschiedlicher Dosis verschieden breit strukturieren [2]. Aufbauend darauf haben wir ein Verfahren entwickelt, um freistehende 3D Nanostrukturen auf Basis eines Resist Stacks mit sehr großem Kontrast herzustellen, indem zwei verschiedene Entwickler verwendet werden. Unser Verfahren zeigt eine hohe Zuverlässigkeit und die verschiedenen Schichten des Mehrschicht-Resists können nahezu unabhängig voneinander strukturiert werden.

Abb. 1 zeigt schematisch den Prozess zur Herstellung eines Lackprofiles für T-Gate-Strukturen. Zuerst werden dazu drei Lackschichten via Spin-coating auf das Substrat aufgebracht. Die obere Schicht besteht aus einem Positivresist mit mittlerer Empfindlichkeit, die gut mit Amylacetat entwickelt werden kann (CSAR von ALLRESIST GmbH; Dicke ca. 230nm). Als mittlere Schicht wurde PMMA-MAA verwendet. Sie hat die höchste Empfindlichkeit im Vergleich zu den anderen Schichten,



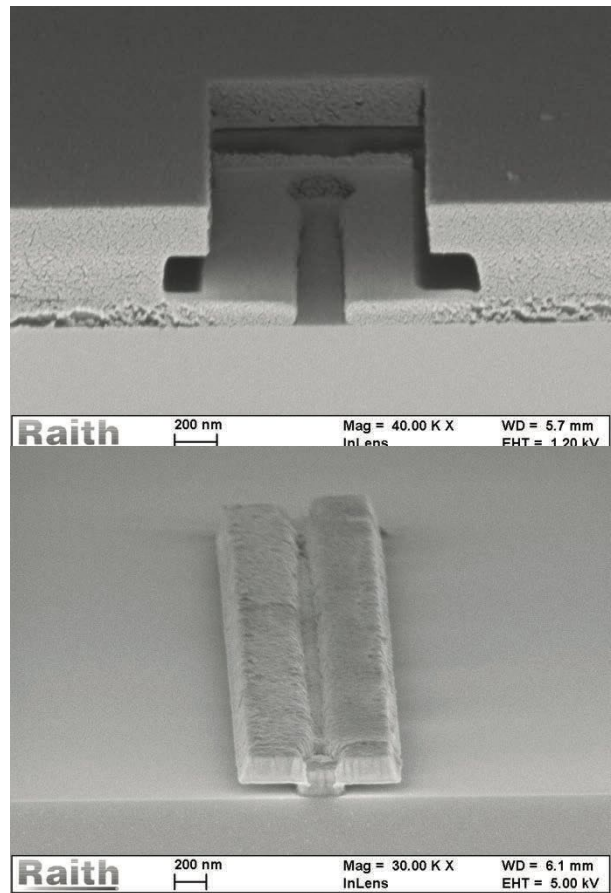
**Abb. 1:** Schematische Darstellung des 3-lagen Prozesses für T-Gate Strukturen: (a) Beschichtung mit Spin-coating; (b) Elektronenstrahlbelichtung mit örtlich verschiedener Dosis; (c) Entwicklung in zwei Schritten.

um einen großen Unterschnitt zu erreichen. Dieser Resist wird durch eine Verbindung aus Ethanol und Isopropanol entwickelt (AR 600-50/2 von ALLRESIST GmbH; Schichtdicke ca. 190nm). Die untere Schicht aus PMMA 950k hat die geringste Empfindlichkeit für die beiden verwendeten Entwickler und wird dazu verwendet, die Basis der überhängenden Struktur zu erzeugen (Dicke ca. 100nm). Je nach der gewünschten Zielstruktur lassen sich die Schichtdicken entsprechend variieren. Die Belichtung erfolgt in einem Schritt mit zwei unterschiedlichen Dosen vgl. Abb. 1 b. Die mit höherer Dosis bestrahlten Bereiche belichten alle drei Schichten durch, während die geringere Dosis nur eine ausreichende Belichtung für die beiden oberen Schichten ermöglicht. Die mittlere Schicht könnte durch eine weitere Belichtung mit noch geringerer Dosis unabhängig strukturiert werden; i.a. ist aber die Randbelichtung durch den Proximity-Effekt ausreichend, um einen angemessenen Unterschnitt zu erhalten. Anschließend erfolgt die Entwicklung – zuerst mit Amylacetat und in einem zweiten Schritt mit Ethanol / Isopropanol. Durch die Variation der Dauer des zweiten Schrittes kann die Tiefe des Unterschnitts in der mittleren Schicht eingestellt werden.

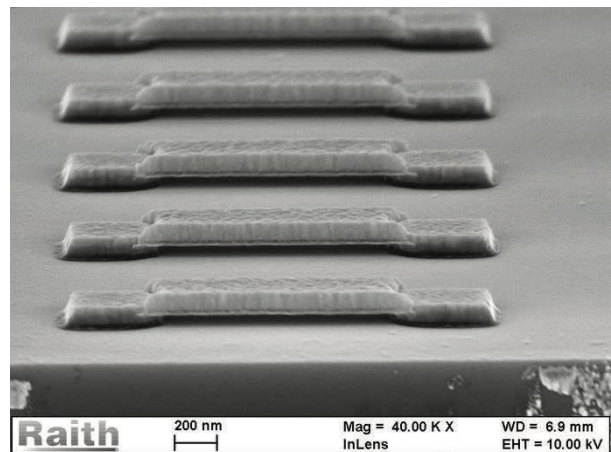
Abb. 2 zeigt ein elektronenmikroskopisches Bild des erzeugten Resistprofils und der T-gate Nanostruktur nach Metallbeschichtung und anschließendem lift-off Prozess. In Abb. 3 sind mit demselben Prozess hergestellte Brückenstrukturen dargestellt.

[1] Borzenko, T., et al.: Microelectronic engineering 75.2 (2004), pp 210-215.

[2] Kim, S. C., et al.: Materials science in semiconductor processing 7.1 (2004), pp 7-11.



**Abb. 2:** Rasterelektronenmikroskopisches Bild des Resistprofils für eine T-gate Nanostruktur (oben) und dem erzeugten T-gate nach Metallbeschichtung und lift-off Prozess (unten).



**Abb. 3:** Elektronenmikroskopisches Bild von metallischen Nano-Brücken erzeugt mit demselben Prozess.



## Nahezu hyperuniforme Strukturen durch Kolloiddeposition mit gesteuerter Unordnung

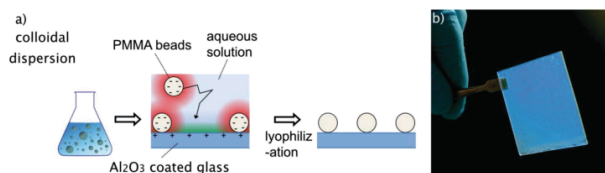
Peter M. Piechulla<sup>1</sup>, Lutz Mühlenbein, Alexander Sprafke<sup>1</sup>, Ralf B. Wehrspohn<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, Fachgruppe  $\mu$ MD, Heinrich-Damerow-Straße 4, 06120 Halle.

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

**Selbstorganisation kolloidaler Partikel ist bisher als Verfahren zu Erzeugung geordneter 2D und 3D Strukturen, wie beispielsweise photonischen Kristallen bekannt. Allerdings lassen sich auch ungeordnete Strukturen mit bisher wenig erforschten optischen Eigenschaften herstellen. Theoretische Arbeiten weisen für viele Anwendungen auf die Überlegenheit von Strukturen mit Maßgeschneiderter Unordnung gegenüber streng geordneten Strukturen hin.**

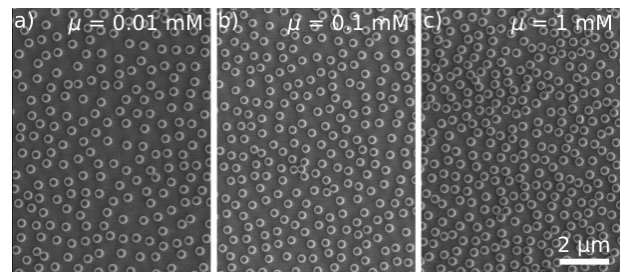
Die Herstellung ungeordneter Mikrostrukturen für photonische Anwendungen stellt eine Herausforderung da, insbesondere wenn Skalierbarkeit gefordert ist, wie beispielsweise für photovoltaische Anwendungen oder halbleiterbasierte Beleuchtungssysteme. Eine interessante Alternative zu konventionellen lithographischen Verfahren ist Strukturierung mit Hilfe von kolloidalen Partikeln und im vorliegenden Fall insbesondere die sogenannte *Sparse Colloidal Lithography* (SCL, dt. etwa dünn besetzte Kolloidale Lithographie) [1,2]. Die häufig beobachtete Neigung gleichartiger, sphärischer Partikel sich in regelmäßigen kristallinen Mustern anzuordnen wird über die Kontrolle der Partikel-Substratwechselwirkungen unterdrückt.



**Abb. 1:** a) Skizze zum Fabrikationsprozess, b) Hergestellte Probe mit Abmessungen im Bereich einiger cm.

Entsprechende funktionalisierten Substrate werden einer kolloidalen Dispersion mit geringer Partikeldichte ausgesetzt (Abb. 1). Durch ungleichartige Oberflächenladungen von Substrat und Partikeln heften die Partikel an zufälligen Positionen an und sind fortan immobilisiert. Andererseits ergeben sich durch die gleichartigen Ladungen der Partikel cha-

rakteristische Mindestabstände, welche durch die gezielte Zugabe von Salzen zur Dispersion steuern lassen, wie in Abb. 2 gezeigt. Durch zusätzliches Einstellen der Größenverteilung der Partikel ist so Kontrolle über laterale und vertikale Dimensionen der entstehenden Struktur möglich.



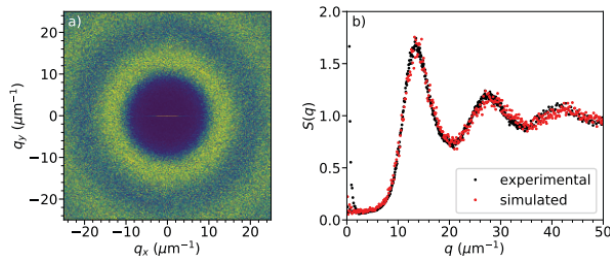
**Abb. 2:** Deponierte PMMA Partikel mit unterschiedlicher Dichte. Die charakteristischen Abstände werden durch Variation der Salzkonzentration  $\mu$  eingestellt (in aufsteigender Reihenfolge a, b, c).

Ähnlich wie beim Röntgenbeugungsexperiment lässt sich die entstehende 2D Struktur statistisch über den Strukturfaktor  $S(\mathbf{q})$  charakterisieren, wie in Abb. 3 gezeigt. Dies entspricht im wesentlichen einer 2D Fouriertransformation der Partikelpositionen (Abb. 3a). Durch die zufällige Natur des Depositionsprozesses ist die Struktur isotrop und es genügt das Mittel von  $S(\mathbf{q})$  über  $\mathbf{q}$  gleicher Länge darzustellen (Abb. 3b). Unter Vernachlässigung der Mehrfachstreuung lässt sich mit Hilfe des Strukturfaktors und der Beiträge der individuellen Partikel (Formfaktoren) auch die winkelaufgelöste Streuung der Gesamtstruktur abschätzen (hier nicht gezeigt) [2].

Es ergeben sich Strukturen mit korrelierter Unordnung und insbesondere sogenannte Hyperuniforme Strukturen, welche zur Zeit ein aufstrebendes Thema in der Photonikgemeinde darstellen [3–5]. Die Strukturen zeichnen durch eine kurzreichweitige Korrelation aus, zeigen anders als Kristalle aber keine Translationssymmetrie. Eine langreichweitige Ordnung ist durch die Unterdrückung von Dichte-

fluktuationen dennoch gegeben. Im Strukturfaktor  $S(q)$  äußert sich dies im Grenzwert kleiner  $q$ :

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = 0$$



**Abb. 3:** a) 2D Strukturfaktor für eine monodisperse Struktur, b) Mittelwert für  $S(q)$  mit  $q=|q|$  gleicher Länge.

Derartige Strukturen zeigen besondere und zum Teil exotische optische Eigenschaften. Durch im Gegensatz zu kristallinen Strukturen breitere Maxima in  $S(q)$  ergibt sich auch eine breitbandigere Streuung an der Struktur, was insbesondere für Lichtmanagementstrukturen in Solarzellen und anderen optischen Bauelementen vorteilhaft ist. Zu den exotischeren Eigenschaften gehört das potentielle Ausbilden einer photonischen Bandlücke, was bisher ausschließlich hochgeordneten Strukturen wie photonischen Kristallen zugeschrieben wurde.

- [1] H. Fredriksson, Y. Alaverdyan, A. Dmitriev, C. Langhammer, D. S. Sutherland, M. Zäch, and B. Kasemo, "Hole-Mask Colloidal Lithography," *Adv. Mater.* **19**, 4297–4302 (2007).
- [2] P. M. Piechulla, L. Muehlenbein, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass, C. Rockstuhl, and A. Sprafke, "Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Tailored Disorder for Photonic Applications," *Adv. Opt. Mater.* 1701272 (2018).
- [3] D. A. Keen and A. L. Goodwin, "The crystallography of correlated disorder," *Nature* **521**, 303–309 (2015).
- [4] D. S. Wiersma, "Disordered photonics," *Nat. Photonics* **7**, 188–196 (2013).
- [5] S. Torquato, "Hyperuniformity and its generalizations," *Phys. Rev. E* **94**, 022122 (2016).

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

#### Relevante Veröffentlichungen 2017/2018 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

P. M. Piechulla, L. Muehlenbein, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass, C. Rockstuhl, and A. Sprafke, "Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Tailored Disorder for Photonic Applications," *Adv. Opt. Mater.* 1701272 (2018)

S. Nanz, A. Abass, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn, and C. Rockstuhl, "Strategy for tailoring the size distribution of nanospheres to optimize rough backreflectors of solar cells," *Opt. Express* **26**, A111–A123 (2018).

## Präparation von strukturierten Rückkontakten für CIGSe-Solarzellen mit ultradünnen Absorberschichten

Arrigo Facchini<sup>1</sup>, Bodo Fuhrmann<sup>2</sup>, Frank Syrowatka<sup>2</sup>, Thomas Schneider<sup>1</sup>, Roland Scheer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle

<sup>2</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen erreichen momentan Wirkungsgrade von bis zu 22.9% [1]. Industriell werden typischerweise Absorberschichtdicken von ca. 2 µm genutzt. Es gibt jedoch Bestrebungen diese zu reduzieren, um die Produktionskosten zu reduzieren. Um Effizienzverluste durch die damit einhergehende verringerte Absorption zu vermeiden, wurde eine aus der PERC-Technologie bekannte Struktur untersucht [2].

Durch einbringen einer dielektrischen Schicht (hier SiO<sub>2</sub>) zwischen Rückkontakt und Absorber kann die Reflektion am Rückkontakt erhöht werden. SiO<sub>2</sub> ist jedoch nicht elektrisch leitend, wodurch eine lokale Öffnung des SiO<sub>2</sub> erforderlich ist um eine funktionierende Solarzelle zu erhalten. Das SiO<sub>2</sub> wurde hierfür mit periodisch angeordneten Kreisöffnungen versehen (siehe Abbildung 1).

Hierfür wurden folgende Schritte am IZM durchgeführt:

- (a) Abscheidung von SiO<sub>2</sub> mittels Elektronenstrahlverdampfung
- (b) Aufbringen des Fotolacks mittels Spin-Coating
- (c) Strukturierung des Fotolacks durch Laserinterferenzlithographie (LIL)
- (d) Öffnung des SiO<sub>2</sub> durch Reactive Ion Etching (RIE)

Die abgeschiedenen SiO<sub>2</sub>-Schichten wurden mittels Ellipsometrie untersucht. Zur Charakterisierung der erhaltenen Strukturen wurden Elektronenmikroskopie-Aufnahmen angefertigt. Weiterhin wurden FIB-Schnitte an diesen Proben durchgeführt um den Erfolg des Strukturierungsverfahrens zu untersuchen. Die Laserinterferenz-Lithographie erfolgte mit einem Lloyd's-Interferometer sowie durch ein Fresnell-Interferometer. Hierdurch lassen sich Strukturperioden bis zu eigen Mikrometern realisie-

ren. Mithilfe des Fresnell-Interferometers wurde der SiO<sub>2</sub>-Bedeckungsgrad der Probe, durch Variation der Beleuchtungszeit untersucht. Abbildung 2 zeigt den Bedeckungsgrad der Probe für eine Periodizität von 1.7 µm. Für diese Konfiguration konnte eine Bedeckung von bis zu 70% erreicht werden. Ein hoher Bedeckungsgrad ist erstrebenswert, da somit ein größerer Anteil der Probenfläche mit einem höheren Reflektionsgrad versehen ist.

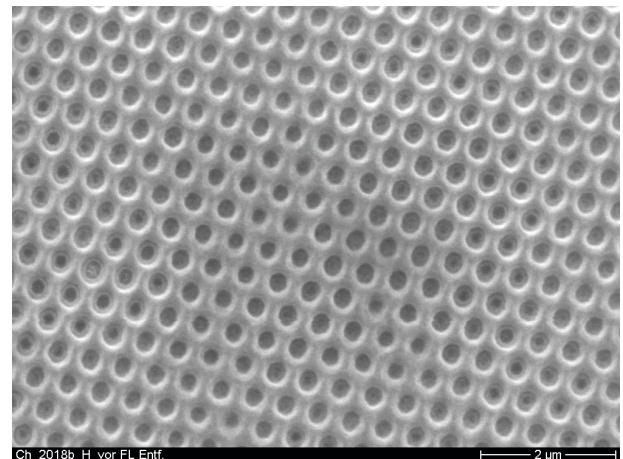
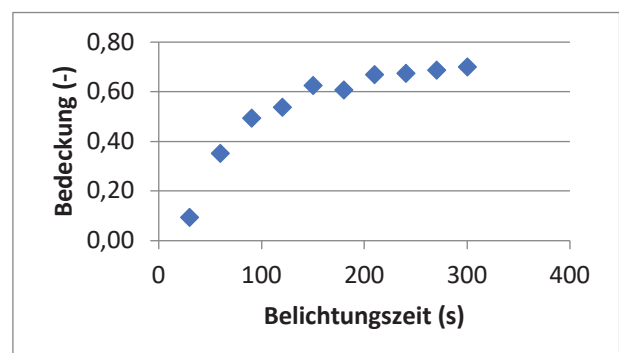


Abb. 1: REM Aufnahme einer hexagonal strukturierten Fotolackschicht mittels LIL



**Abb. 2:** SiO<sub>2</sub>-Bedeckung in Abhängigkeit von der Beleuchtungsdauer bei Verwendung eines negativen Foto-lacks

[1] Solar Frontier, Press release: Solar Frontier Achieves World Record Thin-Film Solar Cell Efficiency of 22.9 %. Available at [http://www.solar-frontier.com/eng/news/2017/1220\\_press.html](http://www.solar-frontier.com/eng/news/2017/1220_press.html) (2017)

[2] Petermann, Jan Hendrik, Dimitri Zielke, Jan Schmidt, Felix Haase, Enrique Garralaga Rojas, and Rolf Brendel. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20** (2012) 1-5.

**Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts StrukturSolar (3SF0417), sowie dessen Nachfolgeprojekt StrukturSolar II (03EK3570B) durchgeführt**

**Relevante Veröffentlichungen 2016/2017:**

Enrico Jarzembowski, Bodo Fuhrmann, Hartmut S. Leipner, Wolfgang Fränzel und Roland Scheer: *Thin Solid Films* **633** (2017) 61

Enrico Jarzembowski, Thomas Schneider, Bodo Fuhrmann, Hartmut S. Leipner, Wolfgang Fränzel und Roland Scheer: *OSA Technical Digest* (2016) PW3B.4



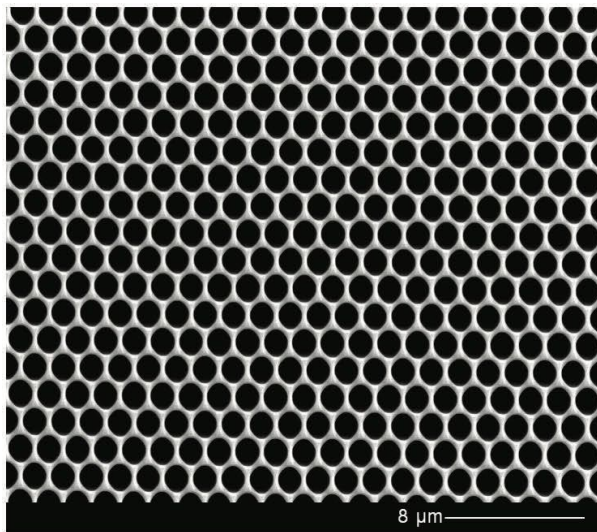
## Production of macro porous silicon and additional surface functionalization for biochip applications

Petra Göring<sup>1</sup>, Monika Lelonek<sup>1</sup>, Benjamin Gesemann<sup>1</sup>, Bodo Fuhrmann<sup>2</sup>, Hartmut Leipner<sup>2</sup>

<sup>1</sup> SmartMembranes GmbH, Heinrich-Damerow-Str. 4, 06120 Halle

<sup>2</sup> Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

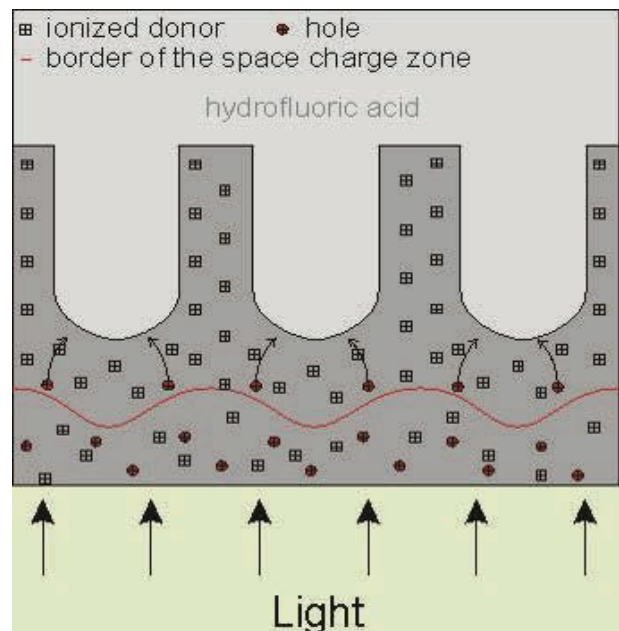
**Macro porous silicon produced by electrochemical etching of lithographically pre-structured silicon wafers [i,ii] is a promising material for a variety of novel devices. Potential applications of macro porous silicon have been proposed in the fields of micro-processing, gas measurement, photonic crystals, biotechnology and many others. Examples are short-time optical filters [iii], 2D and 3D photonic crystals [iv,v, vi] and optical and capacitive sensors [vii,viii].**



**Fig. 1:** SEM pictures of silicon membrane

The fabrication is based on a classical top down approach. Starting from bulk material, regular pore structures are formed in an electrochemical etching process. The underlying fabrication is a controllable and parallelly processible method that makes the production scalable to large areas and therefore economically attractive. The fundamentals of the electrochemical etching process of macro porous silicon have originated in the 90s by V. Lehmann and H. Föll. Perfect ordered pore arrays (Fig. 1) in the micrometer range are producible using a photo-

electrochemical process. Starting material is a pre-patterned single crystal silicon wafer. This structured front side is brought into contact with hydrofluoric acid. For the release of anodic-poled silicon at the semiconductor electrolyte boundary layer the existence of holes is required [ii]. In the case of photo-electrochemical etching the silicon is therefore additionally illuminated from the rear side (i.e., the side facing away from the electrolyte) in order to produce electron-hole pairs by absorption of the photons.



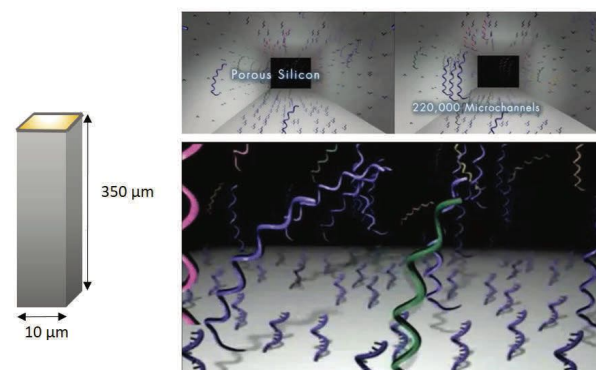
**Fig. 2:** Etching of macro pores in n-type silicon under backside illumination. The holes generated by absorption of the light at the wafer backside diffuse through the wafer to the etching front. There they are consumed at the pore tips for the etching

Fig. 2 shows the structure for photo-electrochemical etching according to Lehmann et al. Due to the applied voltage the generated electrons are directly 'sucked off' by the anodic polarity while the holes diffuse through the semiconductor and thus reach the

boundary layer. In addition, the current-voltage characteristic is shifted by the generation of holes in the illuminated n-type silicon, so that in the case of maximum illumination it assumes the form of the characteristic curve for p-doped silicon. The generated defect electrons, driven by the concentration gradient, flow through the entire silicon wafer to the interface between silicon and hydrofluoric acid. The electrochemical dissolution of silicon is due to the stability of its oxide in aqueous solutions only possible with acidic solutions of hydrofluoric acid (HF). Two competing mechanisms act on the silicon surface: formation of SiO<sub>2</sub> and subsequent dissolution by HF as well as direct dissolution of silicon.

These wafers have been produced by SmartMembranes for a biochip application as a platform for a flow-through chip. This flow-through chip is based on a lab diagnostic method for the determination of DNA and protein species. In this case, complex elaboration methods are replaced by substance-selective separations in the pores (transition from 2D to 3D structures with defined surface modification of the inner pore walls). The single-use consumable has been designed for routine and focused multiplex analysis for nucleic acids or proteins. In order to bind proteins or oligonucleotides to the silicon surface a modification of the chemical properties is needed. In the first step the surface of the silicon needs to be activated and oxidized by using the Atto plasma system in cooperation with the IZM Halle. The wafer is being placed with the active side up in the plasma cleaner. The plasma activation takes place at 100% oxygen atmosphere for 5 minutes. Once the wafer surface is activated, a silanisation process follows right away. The wafers are treated at room temperature with 3-glycidyoxypropyl-trimethoxysilane (3-GPTS) in Methanol for 120 minutes while being consecutively stirred to prevent air bubbles. After the

process the wafers are cleaned in methanol for another 30 minutes. To guarantee a fixation of the silanised surface the wafers are removed from the rinse solution and placed (active side up) into the 85°C drying oven for 16-20 hours (overnight). The silanised wafers contain now epoxy groups on the surface to attached biomolecules to it (Fig. 3). The biomolecules do not only bind on the surface of the wafer but also within the pore which offers a greater 3D surface area in contrast to standard 2D glass substrates.



**Fig. 3:** Flow-through TipChip Technology (ANGLE Biosciences Inc.) – 200,000 microchannels (pores) per chip are used for surface reactions

Together with the biochip producer ANGLE Biosciences Inc., Smartmembranes has reached a final size of 6.5 x 6.5 mm chip instead of former 20 x 50 mm sides. This approach facilitates the interaction between target molecules and immobilized probes, resulting in 3 to 4 times faster hybridization of oligonucleotides or protein binding for high-throughput IVD markets.

i V. Lehmann, H. Föll, Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 653–659.

ii V. Lehmann, The physics of macropore formation in low doped n-type silicon, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2836–2843.

iii V. Lehmann, R. Stengl, H. Reisinger, R. Detemple, W. Theiss, Optical shortpass filters based on macroporous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 589–591.

iv A. Birner, R. Wehrspohn, U. Gösele, K. Busch, Silicon-based photonic crystals, *Adv. Mater.* 13 (2001) 377–388.

v J. Schilling, R.B. Wehrspohn, A. Birner, F. Müller, R. Hillebrand, U. Gösele, S.W. Leonard, J.P. Mondia, F. Genereux, H.M. van Driel, P. Kramper, V. Sandoghdar, K. Busch, A model system for two-

dimensional and three-dimensional photonic crystals: macroporous silicon, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 3 (2001) 121–132.

vi S. Matthias, F. Müller, C. Jamois, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, Large-area three-dimensional structuring by electrochemical etching and lithography, *Adv. Mater.* 16 (2004) 2166–2170.

vii C. Betty, R. Lal, D.K. Sharma, J.V. Yakhmi, J.P. Mittal, Macroporous silicon based capacitive affinity sensor-fabrication and electrochemical studies, *Sens. Actuator B* 97 (2004) 334–343.

viii R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, A. Tagliani, G.C. Cardinali, F. Corticelli, M. Marisaldi, Permeated porous silicon suspended membrane as sub-ppm benzene sensor for air quality monitoring, *J. Porous Mater.* 7 (2000) 197–200.

# Elektrisch induzierte magnetische Anisotropie an ultradünnen epitaktischen Eischichten

Mirko Ribow<sup>1</sup>, Liane Brandt<sup>1</sup>, Georg Woltersdorf<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle

**Aus ultradünnen epitaktischen Au/MgO/Fe-Tunnelbarrieren werden Kondensatorstrukturen prozessiert. An diesen wird durch Messung des magnetooptischen Kerreffekts (MOKE) die elektrisch induzierte magnetischen Oberflächenanisotropie (VCMA) als Funktion von magnetischer Schichtdicke und Frequenz gemessen.**

Eisen-Keilproben mit kontinuierlich variierender Filmdicke von 0 nm bis 1 nm wurden mittels thermischen- und e-beam Verdampfen in einer Molekularstrahlepitaxie (MBE) Kammer hergestellt. Der typische Schichtaufbau ist wie folgt: MgO(001) / 10 MgO / 10 Cr / 20 Au / 0-1 Fe / 10 MgO / 32 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zahlen in nm). Dicke und Qualität der Fe Keilschicht wurde mittels Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) überwacht. RHEED-Oszillationen und Beugungsbild lassen auf gutes epitaktisches Wachstum schließen.

Die Probe wurde durch Lithographiestritte strukturiert. Top-Elektroden aus 5 nm Au erlauben es gleichzeitig MOKE-Signale zu messen und ein elektrisches Feld an die Tunnelbarriere und damit die Oberflächen der Fe-Schicht anzulegen (vgl. Abb.1). Die Strukturierung der Proben erfolgt hierbei mit Hilfe der Ar-Ionen Trockenätzanlage im IZM. Die Überprüfung der Proben mittels Licht- und Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) zeigt sauber geätzte Strukturen frei von Redeposition. Legt man nun ein elektrisches Feld an die Fe/MgO Grenzschicht an, werden in den ersten 1-2 Atomlagen Fe Ladungsträger induziert [1,2]. Folglich erwartet man eine Modifikation von  $K_V^+$  (bzw.  $M_{eff}$ ). Um die E-Feld induzierten Effekte quantifizieren zu können, wurde im Experiment die Abhängigkeit der Änderung der statischen polaren Kerr Elliptizität  $\Delta\eta$  von einem elektri-

schem Feld, für verschiedene Filmdicken, gemessen. Der Schichtaufbau der Proben ist in Abb. 1 gezeigt.

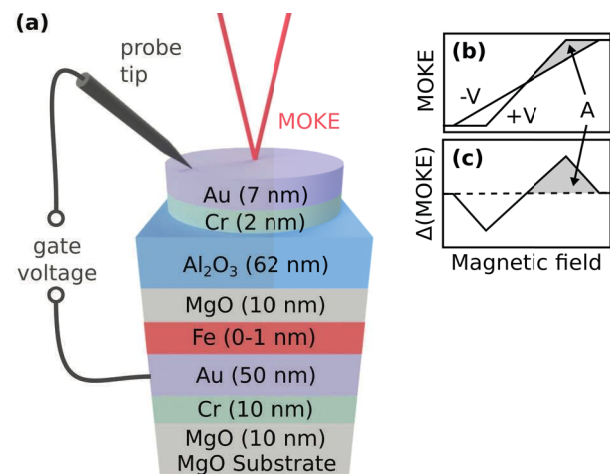


Abb. 1: (a) Experimenteller Aufbau. Die Kondensatorstrukturen werden aus dem Schichtstapel per Trockenätzen präpariert. (b) Messprinzip.

Im Experiment wird entweder statisch (Abb. 2a) oder mittels Lock-in-Verstärkung (siehe Abb.3) gemessen, wobei die Änderung der Kerr-Elliptizität  $\Delta\eta$  bei Modulation des elektrischen Feldes zwischen 0 V und 10 V variiert wird. Das externe Magnetfeld wird entlang der Probennormalen durchgeführt, siehe Abb. 1.

Die Arbeit, die man beim Magnetisieren entlang der Probennormalen verrichtet, ist gegeben durch:

$$K_{eff} = -\mu_0 \frac{M_S}{\eta_S} \int_0^{\eta_S} H(\eta) d\eta$$

Unter der Bedingung, dass sich  $\eta_S$  nicht mit der Spannung ändert, kann man für die Differenz in der Magnetisierungsarbeit und ohne angelegtes elektrisches Feld schreiben:

$$\Delta K_{eff} = -\frac{\mu_0 M_S}{\eta_S} \int_0^{\eta_S} (H^+ - H^-) d\eta$$

Somit lässt sich die spannungsabhängige Änderung der Magnetisierungsarbeit  $\Delta K_{\text{eff}}$  quantitativ bestimmen.

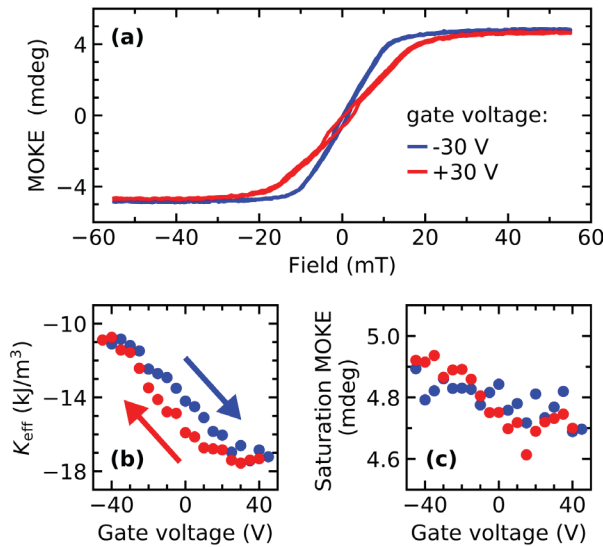


Abb. 2: (a) E-Feld induzierte Änderung der Magnetisierungskurve für eine 0.4 nm dicke Fe-Schicht. (b) Änderung der Magnetisierungsarbeit als Funktion der Gate-Spannung. (c) MOKE –Effekt als Funktion der Gate-Spannung.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Änderung der Magnetisierungsarbeit und der Änderung der Oberflächenanisotropie. Will man das Ummagnetisierungsverhalten eines ultradünnen Fe Filmes, mit magnetisch leichter Achse in der Ebene, beschreiben, reicht es aus einen uniaxialen Oberflächenbeitrag  $K_{\text{U}}^{\perp}$  und die Formanisotropie zu berücksichtigen. Somit kann man schreiben:

$$K_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 - K_{\text{U}}^{\perp}$$

Eine Änderung der Magnetisierungsarbeit entspricht also direkt einer Änderung der uniaxialen Anisotropiekonstante:  $\Delta K_{\text{eff}} = \Delta K_{\text{U}}^{\perp}$ .

Der VCMA Koeffizient  $\xi$  beschreibt die Effizienz mit der sich die magnetische Anisotropie beim Anlegen der Gate-Spannung ändert. In Abb.3c wurde dies als Funktion der Fe-Dicke untersucht. Überraschenderweise gibt es eine deutliche Abweichung von der Erwartung aus dem Neél-Modell, die vermutlich durch partielle Abschirmung des E-Felds durch Au-Atome an der Oberfläche des Fe-Films erklärt werden kann.

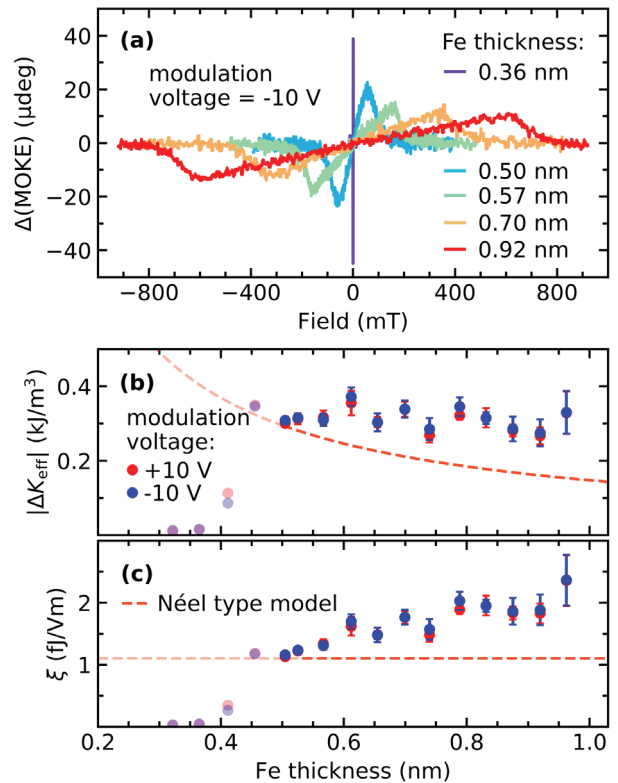


Abb. 3: Dickenabhängige spannungsinduzierte Änderung (a) der Magnetisierungskurven (b) Magnetisierungsarbeit und (c) des VCMA-Koeffizienten.

Darüber hinaus wurde der VCMA-Effekt als Funktion der Frequenz der angelegten elektrischen Spannung gemessen. So konnten die Zeitskalen der verschiedenen VCMA-Beiträge identifiziert werden:  $f > 500$  Hz (elektronischer VCMA),  $2. f < 30$  Hz (Beitrag von Ionen-Transport/Elektrochemie) und  $f < 1$  Hz (Charge Trapping im Dielektrikum).

[1] Tsujikawa: Phys. Rev. Lett. 102, 247203 (2009)

[2]: Nakmura: Phys. Rev. Lett. 102, 187201 (2009)

**Die Untersuchungen wurden als Teil des Projektes „Electric Control of Magnetization Dynamics“ durchgeführt. Diese wird durch den Europäischen Forschungsrat (ERC) im Rahmen von ERC starting grant no. 280048 gefördert.**

**Relevante Veröffentlichungen 2018 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:**

M. Ribow, L. Brandt, and G. Woltersdorf, eingereicht bei Phys. Rev. Lett. (2017)



## Radiation damping in ferromagnetic resonance induced by a conducting spin

Mohammad M. Qaid<sup>1</sup>, Tim Richter<sup>1</sup>, Alexander Müller<sup>1</sup>, Christoph Hauser<sup>1</sup>, Camillo Ballani<sup>1</sup>, Georg Schmidt<sup>1,2</sup>

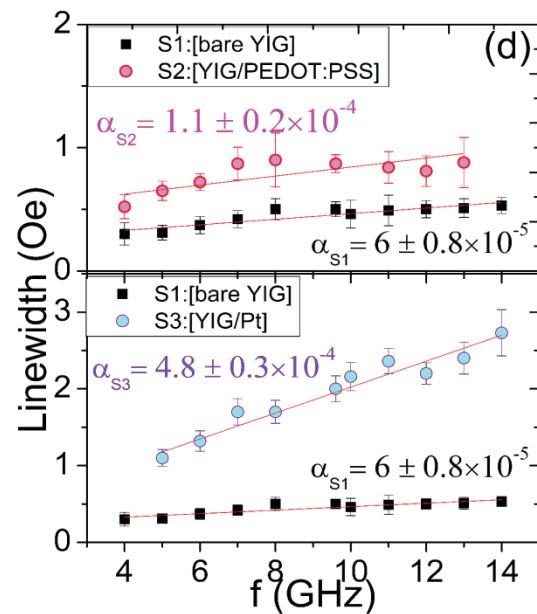
<sup>1</sup>Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

<sup>2</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

We have investigated the damping in the ferromagnetic resonance of Yttrium Iron Garnet caused by spin pumping into adjacent conducting materials namely Pt and the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulphonate) (PEDOT:PSS). By a systematic study, which also includes multi-layers in which the conducting layer is separated from the YIG by an insulator, we can show that a considerable part of the damping can be attributed to the so called radiation damping which originates from the interaction of the magnetic fields caused by the precessing magnetization with the conducting layer. Especially when PEDOT:PSS is used as a spin sink, the observed damping must be completely attributed to radiation damping and no contribution from spin pumping can be identified. These results demonstrate that the Gilbert damping as a measure of spin pumping can only be used when careful control experiments accompany the investigation.

The primary goal of the experiments was to determine the spin-mixing conductance for YIG/PEDOT:PSS by measuring the difference in FMR damping for pure YIG and a YIG/PEDOT:PSS bilayer. Special emphasis had to be put on the identification of artefacts because a low spin mixing conductance is to be expected for interface to the polymer. To check the validity of the experiments a comparison with YIG/Pt should be done. For the various experiments, the FMR is measured for all samples and the damping enhancement with respect to pure YIG is extracted from the spectra. For the FMR measurements, the samples are placed face down on a strip-line antenna. While an external homogeneous magnetic

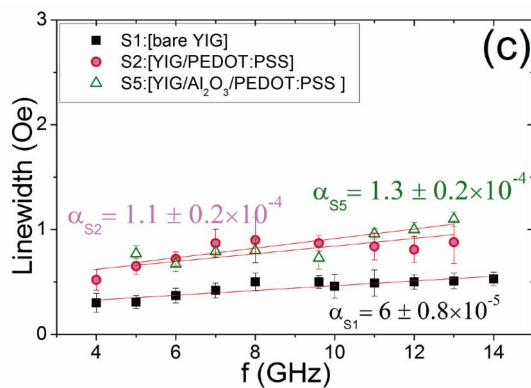
field ( $H_{ex}$ ) fixes the magnetization of the YIG parallel to the antenna, a radio frequency (RF) current through the antenna is used to create an RF field ( $h_{RF}$ ) which excites the ferromagnetic resonance in the YIG (Fig. 3). The spectrum is taken by varying the external field.



**Fig. 1:** FMR linewidth versus frequency for bare YIG and YIG/PEDOT:PSS and YIG/Pt, respectively. The bilayers show enhanced damping.

By taking spectra at various frequencies and determining the linewidth at resonance we can determine the Gilbert damping of the different samples. Two bilayer samples (YIG/Pt and YIG/PEDOT:PSS) are compared to a single YIG layer (Fig. 1). For both bilayers the damping is enhanced compared to the single YIG layer as is to be expected for spin pumping and spin scattering in the non-magnetic layer. For Pt the increase in

damping is approx.  $4 \times 10^{-4}$  for the sample covered with PEDOT:PSS, however, the increase is only  $3 \times 10^{-5}$ . In order to make sure that the cause of the additional damping is indeed spin pumping, control samples are fabricated in which an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer is inserted between the YIG and the polymer. It should be noted that also a test was performed which shows that the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  itself has no influence on the damping. Surprisingly, also the trilayer sample shows an increase in damping compared to bare YIG which within the error bars is equal to that observed in the YIG/PEDOT:PSS bilayer. We can thus conclude that the cause of the additional damping is not spin pumping.

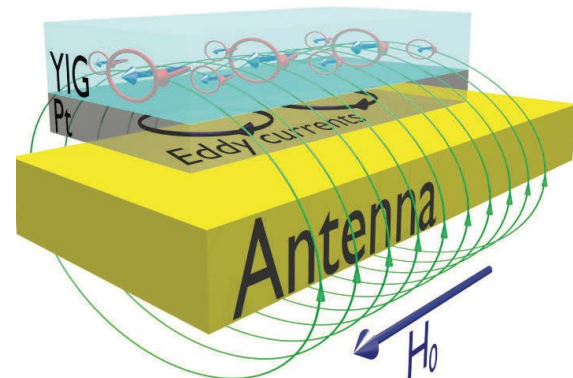


**Fig. 2:** Comparison of YIG/PEDOT:PSS and YIG/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PEDOT:PSS. There is no difference in damping within the error bars.

An explanation for our findings can be identified in the so-called radiation damping. As reported by Schoen et al. [1] the inhomogeneous precession of the ferromagnet due to the finite size of the waveguide can lead to interaction between ferromagnet and antenna. The inhomogeneous precession induces Eddy currents in an adjacent conducting layer and thus causes high frequency losses because they draw energy from the precessing magnetization. Because these losses only occur at resonance they can act as an additional source of damping. The magnitude of the eddy currents strongly depends on the spacing between the ferromagnet and metal. In our case a pure YIG layer, which is put face down onto the co-planar waveguide, has a spacing of at least micrometers if not more. The PEDOT layer, which is inserted on top of the YIG, however, has a spacing of zero and

leads to an increase of eddy currents and damping which can easily be mistaken for an indication of spin pumping.

Obviously the effect should also be present in the YIG/Pt sample. An investigation on trilayer samples with YIG/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Pt stacks shows that this is the case. Although no spin pumping is possible in these samples we observe an additional damping which can be as high as  $2.5 \times 10^{-4}$  for the thickest Pt film (20 nm).



**Fig. 3:** Schematic drawing of the excitation geometry indicating the precession in the YIG and the eddy currents in the conducting layer.

These experiments show that especially for materials with low spin scattering the increase in damping in ferromagnetic resonance cannot be used as an indicator for spin pumping or at least has to be verified using control experiments. However, even for YIG/Pt the radiation damping can be as high as the contribution from spin pumping and needs to be taken into account for any quantitative analysis. On the other hand this result may also explain the wide range of values for the spin mixing conductance in YIG/Pt which have been published over the past years.

[1] M.A.W. Schoen et al., Phys. Rev. B 92, 184417 (2015)

**This work was funded by the SFB 762**

**Relevant publication:**

Mohammad M. Qaid et al. Phys. Rev. B 96, 184405 (2017)

## Temperature dependent giant resistance anomaly in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ nanostructures

M. Z. Minhas<sup>1</sup>, A. Müller<sup>1</sup>, F. Heyroth<sup>2</sup>, H. H. Blaschek<sup>1</sup>, G. Schmidt<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

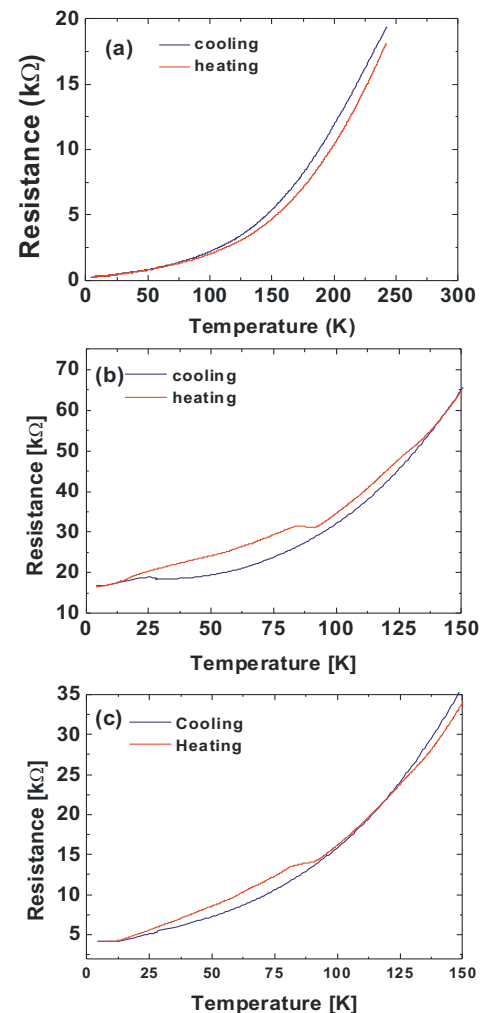
<sup>2</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

The resistance of the electron gas at the interface between the two band insulators  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) and  $\text{SrTiO}_3$  (STO) typically drops monotonically with temperature and R/T curves during cooling and warm-up look identical for large area structures. Here we show that if the LAO/STO is laterally restricted by nanopatterning the resistance exhibits a temperature anomaly. Warming up nanostructures from low temperatures leads to one or two pronounced resistance peaks between 50 and 100 K not observed for larger dimensions. During cool-down current filaments emerge at the domain walls that form during a structural phase transition of the STO substrate. During warm-up the reverse phase transition can interrupt filaments before the sheet conductivity, which dominates at higher temperatures, is reestablished. Due to the limited number of filaments in a nanostructure this process can result in a complete loss of conductance. As a consequence of these findings the transport physics extracted from experiments in small and large area LAO/STO structures may need to be reconsidered.

We have performed temperature dependent resistance measurements on nanostructures patterned from LAO/STO-based interface electron gases. While the cooling curve corresponds to the one observed for large area structures the warm-up curve exhibits one or two large peaks in resistance which typically occur at the temperatures associated with structural phase transitions of the STO substrate.

Fig.1 (a) shows a typical temperature dependence of the resistance of a large area Hall bar. During cooldown the resistance decreases monotonically. During warmup the curve is reproduced except for a small hysteresis. This artifact is due to a lag of

the sample temperature with respect to the sensor. For Hall bars with a width of less than 500 nm the cooling curve is similar to the one of a large area structure.



**Fig. 1:** Cool-down and warm-up curves for a large area Hall bar (a), a 400 nm (b) and a 200 nm (c) wide structure.

During warmup, however, a strong non-monotonicity is observed. At a certain temperature the resistance increases up to a maximum, which can even be much higher than the resistance at room temperature (Fig 2). When the temperature is further increased the resistance decreases again and finally the resistance curve again joins the one obtained during the cooling process. This resistance peak typically occurs at approx. 80K. In some cases this is followed by a second smaller peak well above 100 K.

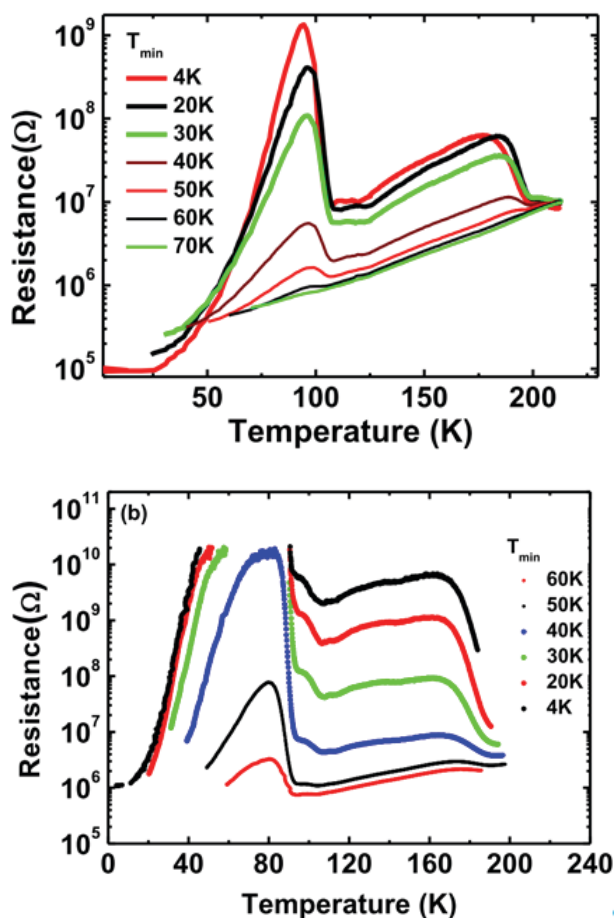


Fig. 2: Warm up curves for various base temperatures for two different 100 nm wide Hall bars.

While we never observe this behavior for large area structures it is almost universal for nano-sized Hall bars. Only the exact shape and height of the resistance peak varies from structure to structure. The effect is reproducible; however, the height of the peak depends on the history of measurements.

Also for smaller structures the peak is typically higher than for larger ones. At a size of 100 nm the peak resistance may even become infinite or at least unmeasurable. Further details are obtained by a variation of the minimum temperature ( $T_{min}$ ) of the cooling cycles. The sample is always kept for one hour at  $T_{min}$  before the sample is warmed up. When  $T_{min}$  is below a temperature of 60-65 K the main peak appears reproducibly almost at the same respective temperature of 80-90 K (see Fig. 2) while the increase in resistance starts already at a lower temperature. The peak height strongly depends on  $T_{min}$  and increases when  $T_{min}$  is decreased. If the minimum temperature is above approx. 60-65 K the effect vanishes completely as shown in Fig. 2. Also another important feature can be observed: During warm-up the resistance decreases after the first peak, however, it does not go all the way down to the value of the cool-down curve. On the contrary there seems to be a second small peak at approx. 110 K. However, even above this temperature the resistance is still higher than during cool-down. Only at temperatures above 180 K the resistance decreases to the original value. Also time dependent measurements and measurements on samples patterned using a different process have been performed which are described in [1].

The temperatures at which the resistance peaks occur suggest that the effect originates from the various structural phase transitions that STO undergoes during cooldown and warmup. These phase transitions lead to the formation of structural domains in the material [2]. In 2013 Kallisky et al. [3] showed that at low temperature the current distribution in large area LAO/STO heterostructures is no longer homogeneous but an increased current density exists along the domain boundaries in the STO substrate. Even more recently Ma et al. [4] used low temperature scanning electron microscopy and electron beam induced current for the investigation of LAO/STO structures. They not only demonstrated that highly conducting filaments exist but they also showed that these filaments may be surrounded by insulating areas.

This filamentary current distribution alone, however, is not sufficient to explain the non-monotonic temperature dependence that we observe in



nanostructures. Especially as the latter only appears during warm-up and not during cool-down additional physics needs to be taken into account:

When during cool-down temperature falls below a critical temperature the appearing domain walls exhibit large electric fields due to the piezoelectricity and the largely increased dielectric constant at lower temperatures [e.g. 5]. Charge and thus current flow starts to accumulate at the domain boundaries as described in [3]. This may be accompanied by the pinning of defects at the domain walls. These defects can trap and release carriers and lead to longer time constants for charging and discharging.

Below this transition the originally homogeneous conductivity in the area between the domain walls is more and more reduced while filament conductivity increases, resulting in a maze of a limited number of conducting filaments at the domain boundaries and high-resistivity or even insulating regions inside the domains. Due to the way this maze is formed below the phase transition temperature there are always conducting paths. During cooling this is of no visible consequence because the total amount of charge does not necessarily change. In fact the accumulation of charge can even lead to additional screening which further reduces scattering. The effect itself is reminiscent of conducting domain walls in insulating  $\text{BiFeO}_3$  [6]. Similarly, in our samples large electric fields occur at the domain walls which can attract charges and charged defects that lead to our observations as described below.

When the sample is warmed-up the current is already concentrated in filaments when the phase transition temperature is approached. When the temperature is further increased not all filaments break at once. On the contrary, at some point close to  $T_{c2}$  a few domain boundaries disappear while the rest of the domain structure is still stable. As a result only a few filaments become unstable meaning that the charge is no longer pinned by local fields. The adjacent domain walls can now attract the remaining charge which was formerly pinned and thus increase the local resistance up to infinity. In large area samples this is of no consequence. In a nanostructure, however, the current is limited to

one or at least few filaments at low temperatures. The breaking filament then leaves a system of lower conductance if an alternative current path exists. Starting from two filaments, breaking a single one just doubles the resistance. If, however, originally conduction was through a single filament the resistance may increase dramatically if not become unmeasurable. At temperatures below the phase transition this situation is stable over time as charge is still bound to the domain boundaries and the broken link cannot be mended. Only when the temperature is raised beyond  $T_{c2}$  the domain walls disappear and the charges become mobile again. Nevertheless, even above the critical temperature the original resistance value is not completely restored. For a detailed discussion it is necessary to take into account the very large increase in resistance at the peak. In several cases we observe a resistance increase of five orders of magnitude or more corresponding to an almost complete depletion. In order to decrease the resistance back by for example three orders of magnitude it is only necessary to redistribute a small fraction of the carriers. For a decrease to the original value, however, it is necessary to redistribute all carriers. Since there is no restoring force this may require a long time and temperatures elevated well above the phase transition temperature as also observed by Ma et al. [4]. In our case an almost complete redistribution only seems to occur above 180 K, which may indicate a thermal activation.

- [1] M. Minhas et al., *Sci. Rep.* **7**, 5215 (2017)
- [2] F.W. Lytle, *J. Appl. Phys.* **35**, 2212 (1964)
- [3] B. Kalisky, et al., *Nat. Mater.* **12**, 1091 (2013)
- [4] H.J. Harsan Ma et al., *PRL* **116**, 257601 (2016)
- [5] H.-M. Christen et al., *Phys. Rev. B* **49**, 12095 (1994)
- [6] J. Seidel et al., *Nat. Mater.* **8**, 229 (2009)

**This work was funded by the EU project IFOX**

**Relevant publication 2017 in collaboration with CMAT:**

M. Z. Minhas, A. Müller, F. Heyroth, H. H. Blaschek, G. Schmidt: *Sci. Rep.* **7**, 5215 (2017)



## Spin pumping and inverse spin Hall effect in ultrathin SRO films around the percolation limit

T. Richter<sup>1</sup>, M. Paleschke<sup>1</sup>, M. Wahler<sup>1</sup>, F. Heyroth<sup>2</sup>, H. Deniz<sup>3</sup>, D. Hesse<sup>3</sup>, G. Schmidt<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

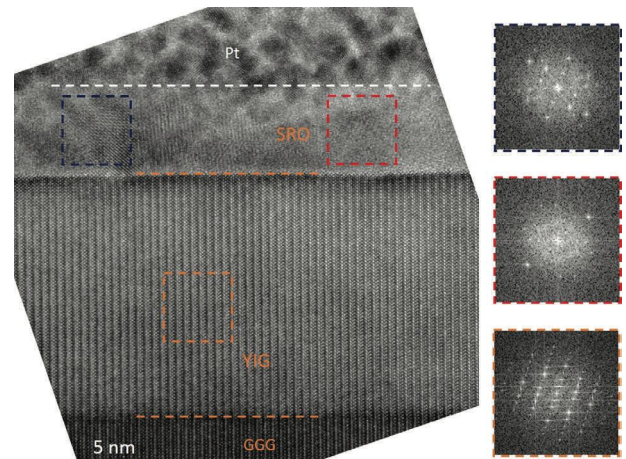
<sup>2</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

<sup>3</sup>Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle

**We demonstrate spin pumping and inverse spin Hall effect (ISHE) in an all-oxide heterostructure composed of two oxides with different respective crystal structures.  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) is used as a spin source, being a perfect candidate because of its low damping and insulating behavior.  $\text{SrRuO}_3$  (SRO), a perovskite oxide with metallic conductivity, serves as a spin sink. Spin pumping is shown by the increase of the damping in FMR for the YIG in the presence of an SRO top layer and by the inverse spin Hall effect appearing in the SRO. Transmission electron microscopy shows that the growth of YIG is fully epitaxial, while the SRO grows in islands of several polycrystalline phases, a fact which strongly influences the measured ISHE. The magnetization of the YIG remains unaffected by the SRO layer while the SRO does no longer show the low temperature ferromagnetism typically observed in monocrystalline layers.**

For our experiments a number of YIG/SRO bilayers are fabricated. Both layers are subsequently deposited by pulsed laser deposition (PLD) on  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) (111)-oriented substrates (CrysTek GmbH). The substrates are fixed on the sample holder with silver glue and directly transferred into the evacuated PLD-chamber (TSST) at a pressure of approx.  $10^{-9}$  mbar. The sample holder is heated up to 900 °C, which results in a substrate temperature of 816 °C, as measured by a pyrometer. The laser has a wavelength of 248 nm, is operated at a fluency of  $2.5 \text{ J/cm}^2$  and a frequency of 5 Hz, resulting in a growth rate of 0.5 nm/min. During the deposition an oxygen pressure of 0.025 mbar is used. The nominal thickness of the YIG layers is 25 nm, owing to changes in the deposition rate the layer thickness as confirmed by transmission electron microscopy varies between 20 and 34

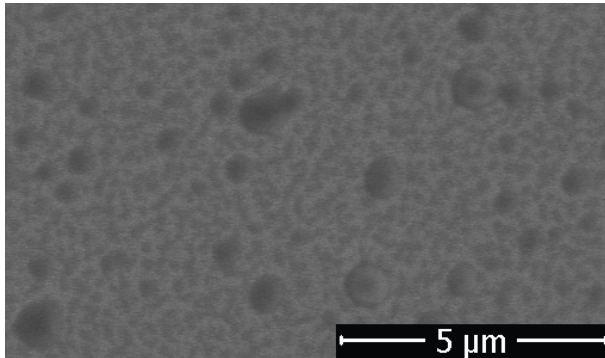
nm ( $27 \pm 7$ ) nm. Subsequently the sample holder is cooled down to 650 °C (substrate temperature 604 °C) and the laser fluency is reduced to  $2.4 \text{ J/cm}^2$  while all other parameters are kept constant for the deposition of the SRO. A total number of eight samples with different respective nominal SRO-thicknesses  $t_{\text{NM}}$  are fabricated. In addition a single YIG layer of 20 nm is deposited as a reference, called Sample Y. The samples are cut to rectangles approximately 2 mm x 5 mm in size with the substrate [110] direction oriented along the short sides. On these sides copper leads are attached using silver glue to serve as voltage probes for the ISHE measurements.



**Fig. 1:** TEM image of a YIG/SRO stack. The SRO grows in islands of different crystalline orientation.

For transmission electron microscopy (TEM) imaging a JEOL JEM-4010 electron microscope with an acceleration voltage of 400 kV is used. One sample with an SRO-thickness of 10 nm, which also shows ISHE is prepared for cross-sectional view. After deposition of a protective thin Pt layer, thin lamellae are cut out using a focused Ga ion beam. The orientation of the samples is chosen for cross sectional TEM along the cubic crystalline axis. Also

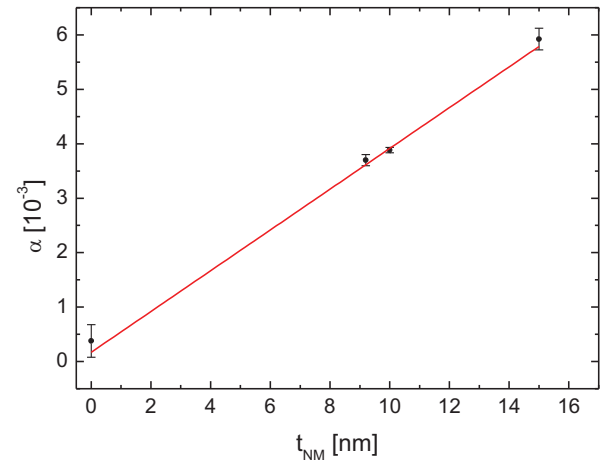
scanning electron microscopy images of the sample surface are taken.



**Fig. 2:** SEM image of SRO grown on YIG. The SRO clearly grows in islands.

Fig.1 shows a cross-sectional TEM image of a YIG/SRO sample. The YIG layer is monocrystalline without any visible inclusions or defects. The SRO layer on top of the YIG, however, shows several polycrystalline and amorphous phases. The insets show the fast Fourier transform for the marked areas. Because of the inhomogeneous growth of the SRO, it is not possible to define an exact thickness for the SRO. In the following, always nominal layer thicknesses are used, which are obtained from calibrations on perovskite substrates under similar growth conditions assuming a sticking coefficient of 1. The top view of a similar sample in Fig. 2 confirms this inhomogeneous growth.

In order to test for spin pumping from the YIG film into the SRO we investigate the damping in ferromagnetic resonance and its thickness dependence. The result (Fig. 3) shows that there is indeed spin pumping as can be inferred from the increased damping. The thickness dependence, however, is linear which is untypical. The explanation for this linear increase can be found in the underlying physics and the layer structure. The thickness of the SRO islands is bigger than the expected spin diffusion length and thus an increase in thickness should not result in a change. The surface coverage, however, increases with the amount of deposited material and thus the damping is an indicator for the covered YIG surface rather than the layer thickness.



**Fig. 3:** Damping vs. nominal thickness of the SRO in YIG/SRO bilayers. .

Also the inverse spin-Hall effect could be measured in the SRO films as soon as a certain threshold for the nominal layer thickness is reached. Beyond that point a strong increase is observed which just like the damping does not follow the expected dependencies. Again the reason is the island growth of the SRO. As long as the percolation limit is not reached, no voltage can be established across the layer. Above the percolation threshold current paths exist, however, their length and direction is statistically distributed resulting in a finite ISHE which increases with nominal layer thickness but still has large variations because of the statistical nature of island size and distribution.

As a result we can say that it is possible to grow SRO on YIG, at the price of island growth and the loss of ferromagnetism. Nevertheless, the SRO can act as a spin sink and exhibits the ISHE yielding important information on the interplay of granular films and spin pumping.

**This work was funded by the SFB 762**

**Relevant publication:**

T. Richter, M. Paleschke, M. Wahler, F. Heyroth, H. Deniz, D. Hesse, G. Schmidt, Phys. Rev. B **96**, 184407 (2017)

## Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Partikelgrößen und -formen auf die Leitfähigkeit eines Oxid–Polymer-Filmkondensators

Sandra Wickert<sup>1</sup>, Till Mälzer<sup>2</sup>, Frank Apsel<sup>2</sup>, Hartmut S. Leipner<sup>2</sup>, Tino Band<sup>3</sup>, Martin Diestelhorst<sup>3</sup>, Stefan G. Ebbinghaus<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

<sup>2</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

<sup>3</sup>Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

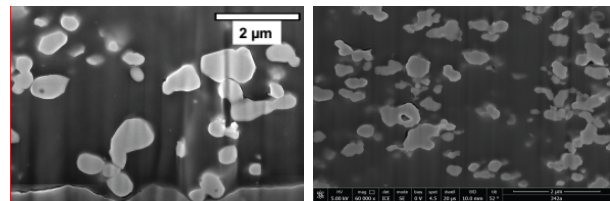
Ziel unserer Arbeiten ist die Entwicklung einer neuen Generation von Film-Multischichtkondensatoren auf Basis von BaTiO<sub>3</sub>-Partikeln eingebettet im ferroelektrischen Polymer P(VDF-HFP) als formgebende Matrix. Dabei werden die günstigen Materialeigenschaften der beiden Komponenten, wie hohe Permittivität, hohe Durchschlagsfestigkeit und einfache Formbarkeit kombiniert.

Für eine praktische Anwendung im z.B. Automotivbereich sind nicht nur Eigenschaften wie Energie- und Leistungsdichte entscheidend, sondern auch die Speicherzeit, die letztlich darüber entscheidet, ob eine Lang- oder Kurzzeitspeicherung sinnvoll ist. Die Speicherzeit ist direkt mit der Leitfähigkeit des Dielektrikums verknüpft. Um Aussagen über die Speicherzeit treffen zu können, müssen die Effekte, welche die Leitfähigkeit beeinflussen, verstanden und optimiert werden.

Ein Ziel der Arbeit war daher, den Einfluss der Morphologie von BaTiO<sub>3</sub>-Partikeln auf die Leitfähigkeit der erhaltenen Filme zu untersuchen. Dazu wurden über die Mischoxidsyntheseroute verschiedene BaTiO<sub>3</sub>-Pulver, welche sich in Partikelgröße und -form unterschieden, hergestellt und analysiert. Anschließend wurden die Pulver im gelösten Polymer suspendiert und über ein Rakelverfahren mit nachfolgendem Trocknungsprozess in Schichten von wenigen µm Dicke gegossen. Die Filme wurden kontaktiert und hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften charakterisiert.

Mittels Focused-Ion-Beam-Technik wurden Querschnitte der Kompositfolien angefertigt und daran Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

durchgeführt, um die morphologischen Eigenschaften der Partikel zu bestimmen. In Abbildung 1 sind exemplarisch die REM-Aufnahmen zweier solcher Querschnitte dargestellt.

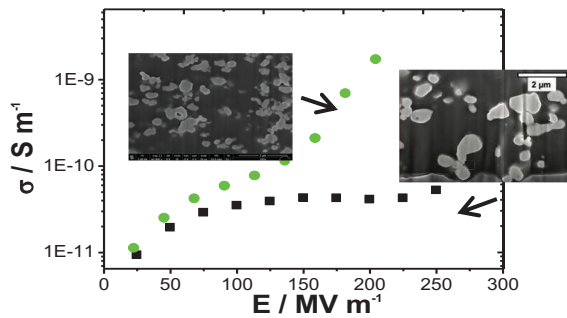


**Abb. 1:** REM-Aufnahme zweier verschiedener Kompositfilme

Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede in Größe und Form der einzelnen BaTiO<sub>3</sub>-Partikel. Während die Partikel links eine rundliche Form mit vergleichsweise großem Durchmesser aufweisen, besitzen die Partikel rechts einen deutlich kleineren Durchmesser und eine mehr gekörnte Struktur.

Diese morphologischen Unterschiede spiegeln sich auch in den elektrischen Leitfähigkeiten wider. In Abbildung 2 sind die Leitfähigkeiten, welche mittels unipolarer zyklischer Messung bestimmt wurden, gegen die angelegte Feldstärke aufgetragen.





**Abb. 2:** Effektive elektrische Leitfähigkeiten verschiedener BaTiO<sub>3</sub>/P(VDF-HFP)-Kondensatoren in Abhängigkeit des elektrischen Feldes

Bei niedrigen Feldern bis ca. 75 MV / m sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die Leitungsmechanismen, die hier zur effektiven Gesamtleitfähigkeit beitragen, scheinen also nicht durch Partikelgrößen bzw. Formeffekte dominiert zu werden. Oberhalb etwa 150 MV / m treten allerdings deutliche Unterschiede zwischen den zwei Proben auf. Die Filme mit den größeren und glatteren Partikeln weisen nicht nur eine konstante Leitfähigkeit über einen weiten Feldbereich auf sondern auch die niedrigeren Werte von ca.  $7 \times 10^{-10}$  S / m. Für den anderen Kondensatorfilm wurden dagegen höhere Leitfähigkeiten bis weit über  $10^{-9}$  S / m für Felder größer als 200 MV / m bestimmt. Für die Anwendung derartiger Kondensator-Filme mit längeren erforderlichen Speicherzeiten sind also größere und rundere BaTiO<sub>3</sub> Partikel vorteilhafter.

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

**Relevante Veröffentlichungen 2017 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:**

Alexej Nossula, Bachelorarbeit 2017, **Fraktionierung und Größenbestimmung der BaTiO<sub>3</sub>-Partikel zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von BTO-Kompositen**

## Herstellung von Multischichtkondensatoren mittels Linearbeschichtung

Christian Kriete<sup>1</sup>, Hartmut S. Leipner<sup>1</sup>, Frank Apffel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

<sup>2</sup>enfaz GmbH, 80809 München

Aufbauend auf Untersuchungen im Rahmen des ECES - Projektes bestand das Ziel dieser Arbeiten im Aufbau eines nanokomposit - basierten Multischichtkondensators mit Bariumtitanat in einer Polymermatrix aus Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (P(VDF-HFP)). Dieser Kondensator sollte durch Kombination von Einschichtkondensatoren mit wechselseitiger Kontaktierung hergestellt werden.

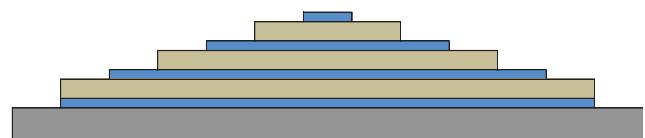
Die Einschichtdielektrika wurden durch einen Rakelprozess und anschließender Verfestigung mittels unterschiedlicher Trocknungsverfahren an einer Linearbeschichtungsanlage hergestellt. Die beidseitige Kontaktierung erfolgte ebenfalls durch das Auftragen eines leitfähigen Polymers (mit Polystyrolsulfanat (PSS) dotiertes, Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT)) mittels Rakelbeschichtung.

Da das Polymersystem eine wässrige Lösung (99 wt % H<sub>2</sub>O) ist, musste die Oberfläche des polymeren Dielektrikums modifiziert werden, um eine ausreichende Benetzung und Haftung der Polymer-elektrode zu gewährleisten. Die Behandlung der zu beschichtenden Oberfläche erfolgte mittels Sauerstoffplasma in einer Niederdruck-Kammer (Abb. 1).



Abb. 1: Niederdruckplasmaanlage „Nano“

Für die Herstellung der PEDOT:PSS – Kontakte durch Rakelbeschichtung wurde eine pyramidenförmige Anordnung der Dielektrikums- und Kontaktschichten gewählt, um Kurzschlüsse zu vermeiden und eine wechselseitigen Kontaktierung der Einschichtkondensatoren zu einem Multischichtsystem zu ermöglichen (Abb. 2).

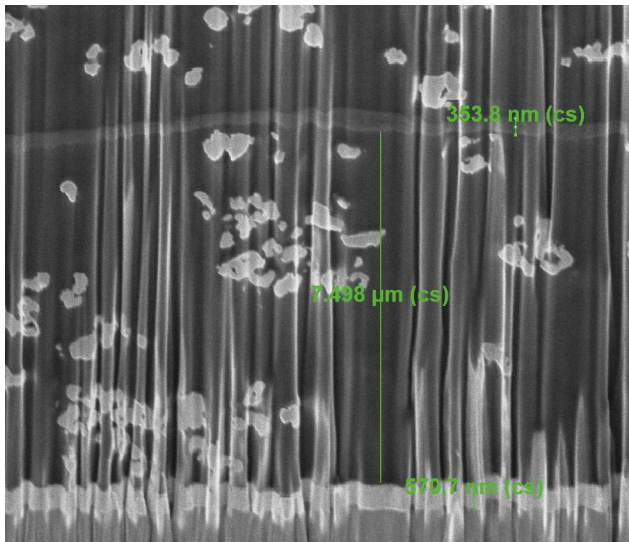


Blau: PEDOT:PSS - Kontakte  
Hell: Dielektrikum  
Dunkelgrau: Substrat

Abb. 2: Multischichtkondensator

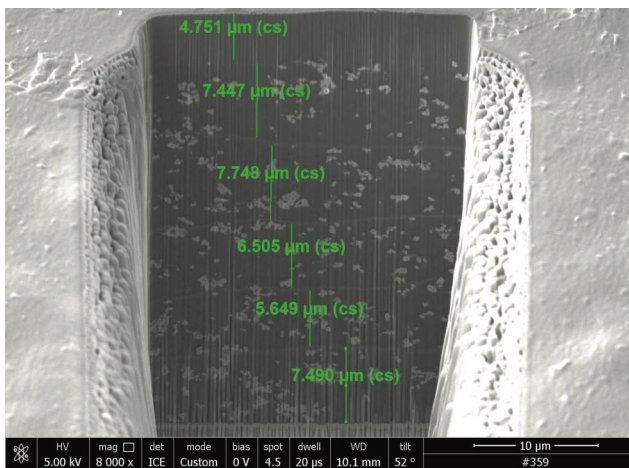
Als geeignetes Substrat für den Aufbau eines Multischichtkondensators auf Kompositbasis wurde mit Molybdän beschichtetes Glas gewählt. Dieses Material bildet einerseits den Grundkontakt und ist gleichzeitig in der Lage die insbesondere bei der Trocknung in den Dielektrikumsschichten entstehenden Spannungen zu kompensieren und somit das Gesamtsystem zu stabilisieren.

In der Abb. 3 ist auf der REM – Aufnahme eines FIB – Schnitt das Glassubstrat mit der Molybdän-schicht (ca. 570 nm) mit 2 Dielektrikumsschichten (je ca. 7,5 µm) und der dazwischen eingebrachten PEDOT:PSS – Kontaktschicht (ca. 350 nm) dargestellt. Insgesamt konnte auf dem Substrat ein 6 – Schicht – Kondensator durch abwechselnde nacheinander erfolgte Rakelbeschichtungen von Dielektrikums- und Kontaktschichten aufgebaut werden (Abb. 4).



**Abb. 3:** FIB – Schnitt von Mehrschichtkondensator mit PEDOT:PSS – Kontaktschicht

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit der Industrie „ECES“ Effiziente Energiespeicherung auf neuartigen K – Cap Kondensatoren (EFP-1504-0002) durchgeführt. Partner ist die enfas GmbH, 80809 München



**Abb. 4:** REM–Aufnahme 6 – Schicht Kompositmaterial mit Kontaktschichten (FIB – Schnitt)

Allerdings wurden bei den elektrischen Messungen und den näheren morphologischen Untersuchungen örtlich begrenzte Schichtstörungen festgestellt. Diese führten zu Kurzschlüssen und damit zum Ausfall der angestrebten Kondensatorfunktion. An den Ursachen hierfür und deren Beseitigung wird gegenwärtig intensiv geforscht.



## Elektrische Leitfähigkeit in Keramik–Polymer-Kompositfilmen für dielektrische Energiespeicheranwendung

Till Mälzer<sup>1,4</sup>, Tino Band<sup>2</sup>, Sandra Wickert<sup>3,4</sup>, Frank Apse<sup>1,4</sup>, Hartmut S. Leipner<sup>1</sup>, Martin Diestelhorst<sup>2</sup> und Stefan Ebbinghaus<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg (MLU), 06120 Halle (Saale)

<sup>2</sup>Institut für Physik, MLU

<sup>3</sup>Institut für Chemie, MLU

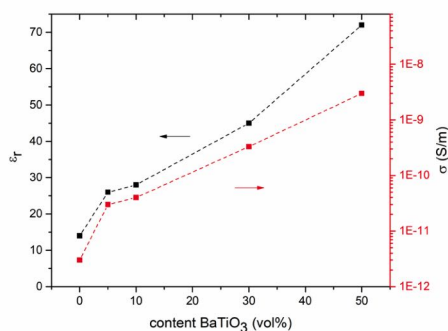
<sup>4</sup>enfas GmbH, 86668 Karlshuld

Dielektrische Kondensatoren spielen eine wichtige Rolle in moderner Elektronik und Energieversorgungssystemen aufgrund ihrer sehr hohen Leistungsdichte. Die geringe Energiedichte genügt jedoch nicht den heutigen Ansprüchen von kompakten und effizienten Energieversorgungssystemen. Um die Energiedichte  $w_d$  zu erhöhen gibt es zwei Wege: durch Erhöhung der elektrischen Feldstärke  $E$  oder der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  (1). Letzteres wird in Polymerkondensatoren durch Hinzugabe von Füllstoffen hoher relativer Permittivität, z.B. Bariumtitanat(BTO)-Partikel, erreicht [1-3].

$$w_d = 1/2 \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (1)$$

Die Hinzugabe des Isolator-Füllstoffs führt allerdings auch zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  in stärkerem Maße als  $\epsilon_r$  (siehe Abbildung 1). Das hat zur Folge, dass die Zeitkonstante  $\tau$  (2) sinkt, die an die Selbstentladungsrate gekoppelt ist und angibt wie lange die gespeicherte Energie im offenen Stromkreis auf dem Kondensator verbleibt.

$$\tau = \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma \quad (2)$$



**Abb. 1:** Relative Permittivität  $\epsilon_r$  und elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  in Abhängigkeit des Füllgrades.

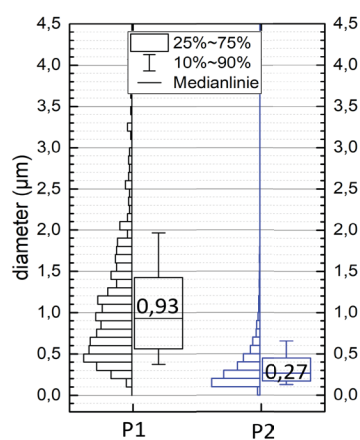
In unserer aktuellen Arbeit soll untersucht werden inwieweit neben dem Füllgrad die Partikelmorphologie Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit von Kompositfilmen nimmt. Dafür variierten wir die Partikelgröße der verwendeten Pulver in den untersuchten Kompositschichten. Das Kompositmaterial besteht aus dem Matrixmaterial P(VDF-HFP) (Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen) und darin dispergierten BTO-Partikeln (5 vol%). Aluminium dient als Elektrodenmaterial. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und softwareunterstützter Bildanalyse erfolgte die Partikelgrößenbestimmung. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels unimodaler zyklischer Polarisationsmessungen an einem Polarisationsmessschreiber bestimmt und über 3 Proben gemittelt.

Die Herstellung der Kompositfolien mit einer Dicke zwischen 5 und 14  $\mu\text{m}$  erfolgte per Rakelbeschichtung. Das Pulver wurde mit dem gelösten Polymer vermischt. Diese Lösung wurde auf ein Substrat gegeben. Durch Führung des Rakelmessers über die Lösung definieren wir die Höhe des fluiden Films. Mittels Heitzisch, Luftgebläse und Infrarotstrahlung wird die Schicht getrocknet. Letztlich erhalten wir eine homogene Schicht wohl definierter Höhe, die anschließend per Magnetronspattern metallisiert wird, um eine Kondensatorfolie zu erhalten.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden die Pulver mit Isopropanol gemischt, im Ultraschallbad suspendiert und hinreichend verdünnt. Im Anschluss wurden ein paar Tropfen der Suspension auf ein sauberes Substrat gegeben und getrocknet. Mittels REM wurden die Partikel vergrößert abgebildet und anschließend softwareunter-

stützt detektiert und analysiert. Als Ergebnis erhalten wir unter anderem aus der 2D-Partikeloberfläche einen kreisflächenäquivalenten Partikeldurchmesser

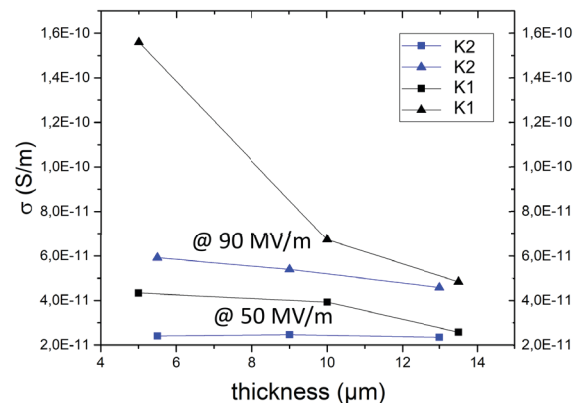
Die Größenverteilungen der Pulver 1 (P1) und Pulver 2 (P2) sind in Abbildung 2 dargestellt. Sie weisen eine unimodale Größenverteilung auf, wobei bei P1 einen Partikelmedian von 930 nm und P2 von 270 nm aufweist. Zudem ist die Verteilungsbreite (Bereich der mittleren 80 % der Verteilung) von P1 mit 1,6  $\mu\text{m}$  größer als von P1 mit 500 nm.



**Abb. 2:** Partikelgrößenverteilung der Pulver P1 und P2 als Dichteverteilung und Box-Whisker-Plot.

Die elektrische Leitfähigkeit der Kompositfolien mit P1 (K1) und P2 (K2) ist in Abbildung 3 für zwei elektrische Feldstärken 50 MV/m und 90 MV/m über die Kompositsschichtdicke aufgetragen. Die Leitfähigkeit steigt mit der Feldstärke. K2 zeigt eine geringe Dickenabhängigkeit, wobei K1 besonders bei hoher elektrischer Feldstärke stark von der Schichtdicke abhängig ist. Die Leitfähigkeit der dicksten Proben ist jedoch unabhängig von der Partikelgröße.

Dieses Verhalten könnte auf ein Perkolationsphänomen zurückzuführen sein. Das Verhältnis der dünnsten Kompositfolie (5  $\mu\text{m}$ ) zum Median der Größenverteilung des Pulvers 1 beträgt 5,4, also 6 gestapelte Partikel führen zur Perkolation, und für P2 18,5, sodass für P1 die Existenz von Perkolationspfaden von einer Elektrode zur gegenüberliegenden sehr wahrscheinlich ist.



**Abb.3:** Elektrische Leitfähigkeit bei elektrischer Feldstärke 50 MV/m (Vierecke) und 90 MV/m (Dreiecke) in Abhängigkeit der Kompositsschichtdicke.

Es ist zusammenzufassen, dass die Partikelgröße in einem Bereich von 270 nm bis 970 nm keinen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit von Kompositsschichten hat. Weiterführende Untersuchungen werden das Verhalten noch kleinerer Partikel betrachten. Bei der Herstellung von Kondensator-Kompositfolien und der Foliendickenfestlegung ist eine genaue Kenntnis der Partikelgröße unerlässlich, um erhöhte elektrische Leitfähigkeit zu vermeiden. Die Perkolationsvermutung von großen Partikeln in dünnen Kompositfolien wird aktuell per Röntgenmikroskopie untersucht.

- [1] H. Luo, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces **7** (2015) 8061.
- [2] N. Guo, et al.: Chem. Mater. **22** (2010) 1567.
- [3] M. Rahimabady, et al.: Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 16242.

**Diese Arbeit wurde finanziell durch das Bayerische Staatsministerium für Wirtschaft, Verkehr und Technologie und die Firma enfas GmbH unterstützt.**

#### Relevante Veröffentlichungen 2018 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:

- Sandra Wickert, conference talk KFM 14.5, DPG-Tagung Berlin 2018  
Till Mälzer, conference talk KFM 14.6, DPG-Tagung Berlin 2018

## „InZell“ – Intelligente Feststoffzelle

Till Mälzer<sup>1,2</sup>, Frank Apsel<sup>2</sup>, Robert Schlegel<sup>2</sup>, Frank Heyroth<sup>1</sup>, Bodo Fuhrmann<sup>2</sup>, Hartmut S. Leipner<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

<sup>2</sup>enspring GmbH, Weinbergweg 23, 06120 Halle.

**Technologien zur umweltschonenden Energienutzung und zur Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emission nehmen aktuell eine sehr hohe Bedeutung ein. Ein wichtiger Baustein dabei sind elektrische Energiespeicher. Ziel des Vorhabens „Inzell“ ist die Entwicklung eines neuartigen, intelligenten Feststoffzellenfunktionsmusters, welches ausschließlich einen Leistungsanschluss hat. Neben der Erforschung neuartigen Zellkomponenten mit Focus auf den Festkörperelektrolyten aus Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO) werden klassische Bauteile des BMS (battery management system) direkt in die Zelle integriert. Die zum Stoffsystem kompatiblen Materialien werden dabei auf grundlegende chemische Kompatibilität untersucht.**

Die Ausgangsstoffe der Anode, Kathode und des Elektrolyten für Festkörperakkumulatoren werden in Festkörperreaktionen synthetisiert und ihre Reinheit mittels Röntgenbeugungsdiffraktometrie im Vergleich zu simulierten Daten der bekannten Strukturen bestimmt. Begonnen wurde mit der Herstellung von LLZO.

Anschließend an Synthese von LLZO aus den binären Oxiden werden die gemahlene Proben zu Tabletten gepresst und als Targets für die Dünnschichtherstellung verwendet: Dazu wurde die PECS von Gatan am IZM und die Pulsed Laser Deposition (PLD) Anlage von Surface mit integrierter reflection high-energy electron diffraction (RHEED) Analyse verwendet.

Eine anschließende Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigte für eine Beschichtung mittels PLD keine erkennbare Schichtabscheidung, jedoch sind, ähnlich wie in Abbildung 1, Partikel von mehreren µm Durchmesser auf der Substratoberfläche zu sehen. Die geringe Dichte

der Targets von ca. 40% kann hier als Entstehungsursache angenommen werden.

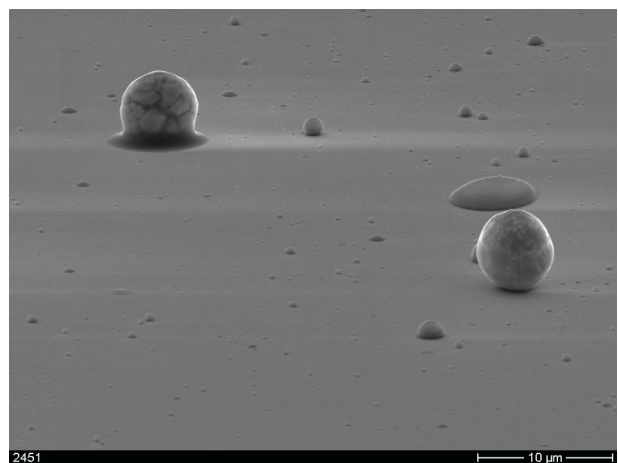


Abb. 1: REM-Aufnahme der Probe 2451

Analoge Ergebnisse werden mit der Beschichtung mit Ionenstrahldeposition der PECS erzielt, wie in Abbildung 2 zu sehen.

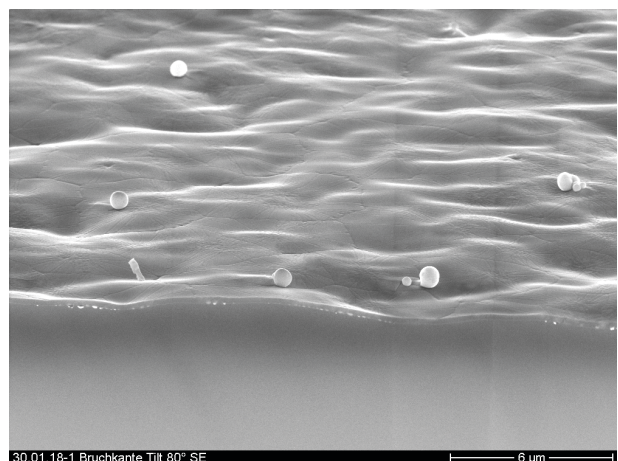
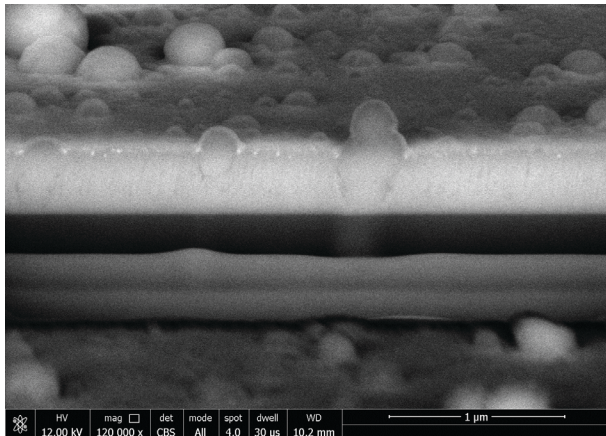


Abb. 2: REM-Aufnahme der Probe I1

Hier zeigt sich an der Bruchkante zudem, dass sich auf dem Si-wafer, der als Abscheidungsbasis dient, eine Schicht ausbildet, auf der die Partikel liegen.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt das Vorhandensein der Elemente, des Elektrolyten LLZO, nämlich La, Zr, und O an. Li kann wegen des Be Fensters des Detektors nicht nachgewiesen werden.



**Abb. 3:** REM-Aufnahme der Probe mit FIB geschnittenen Probe 2483

Für die Untersuchung mit dem REM wurde zusätzlich noch ein Querschnitt der entstandenen Schicht mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) präpariert. Abbildung 3 zeigt diesen Querschnitt (helle Schicht LLZO, darunter dunkel Strontiumtitanat (STO)). Die erzeugte Schicht hat eine Dicke von 30 bis 40 nm, ist jedoch nicht epitaktisch, sondern eher säulenförmig aufgewachsen. Die vorher beschriebenen Partikel sind deutlich und in großer Zahl zu erkennen. Teilweise sind diese in die Schicht eingewachsen.

Es ist gelungen über verschiedene Abscheidungsverfahren dünne LLZO-Schicht auf Substrate aufzubringen. Die Struktur der Schicht ist amorph. Im nächsten Schritt wird die Schicht mittels Ionenstrahlabscheidung bei hoher Temperatur abgeschieden mit dem Ziel LLZO epitaktisch kristallin mit Granattyp Struktur aufwachsen zu lassen, weil dieses die gewünschte hohe Li-Leitfähigkeit besitzt.

**Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojekts „Inzell“- durch-**

**geführt. Partner sind die enspring GmbH und das Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg.**

Gefördert durch:



SACHSEN-ANHALT



EUROPÄISCHE UNION

**EFRE**

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung



## 3D X-ray microscopy for the characterization of particle distribution of ceramic fillers in polymer composite films

Juliana Martins de S. e Silva<sup>1</sup>, Till Mälzer<sup>2,3</sup>, Tino Band<sup>1</sup>, Sandra Wickert<sup>3,4</sup>, Frank Apsel<sup>2,3</sup>, Hartmut S. Leipner<sup>2</sup>, Martin Diestelhorst<sup>1</sup>, Stefan Ebbinghaus<sup>3</sup>, Ralf B. Wehrspohn<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

<sup>2</sup> Center of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

<sup>3</sup> enfas GmbH, 86668 Karlshuld

<sup>4</sup> Institute of Chemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale)

Inorganic-polymer composites are considered promising materials for high energy density storage technology because they combine the high-permittivity from the inorganic fillers with the highly tunable properties of dielectric polymers [1,2]. In addition to the energy density, the presence of inorganic filler materials in polymer films causes also an increase in the electrical conductivity of the final composite, which is a parameter related with the time constant ( $\tau$ ) of the dielectric material. The time constant is an important value for capacitor applications and is linked to the self-discharge rate. According to Eq. (1), it depends on the relative permittivity  $\epsilon_r$  and the electrical conductivity  $\sigma$ :

$$\tau = \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma \quad (1)$$

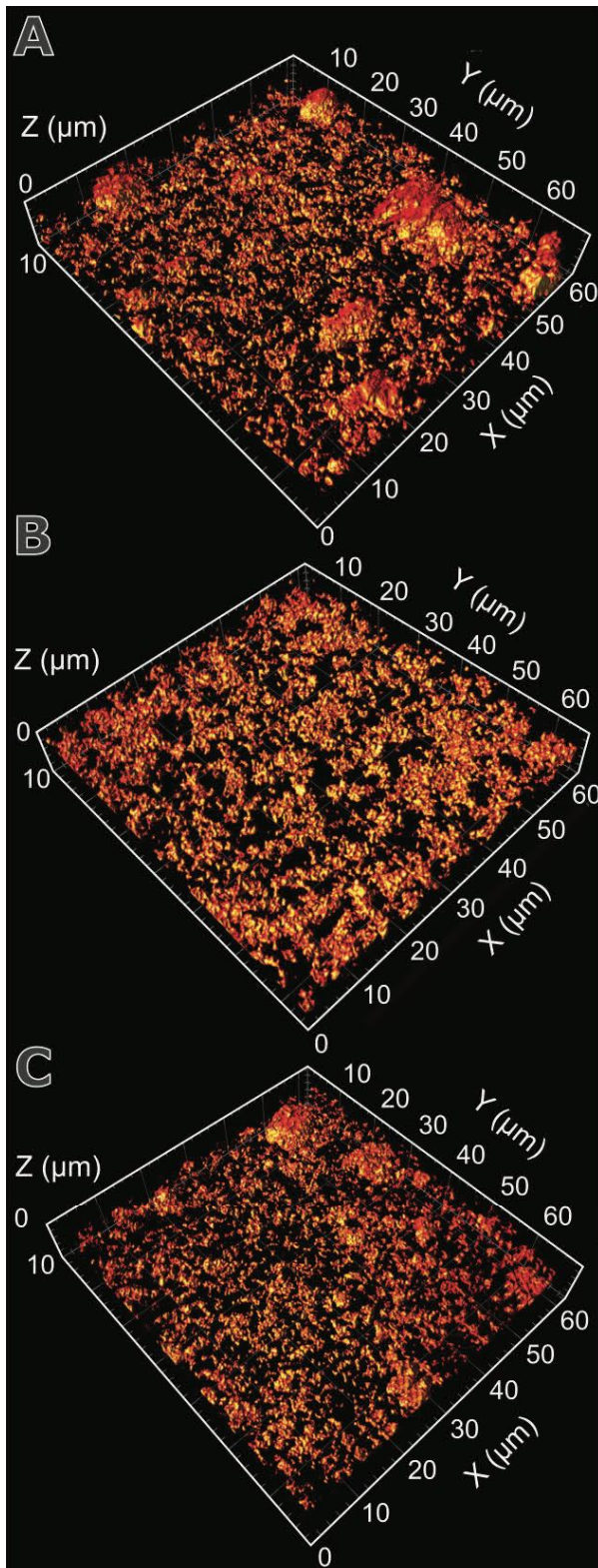
In our work, we are interested in understanding how the physical properties of inorganic particles used as fillers influence the electrical conductivity of the final composite. For that, the characterization of the distribution of particles in the films is crucial and we explored X-ray computed tomography with resolution in the nanometric range (nanoCT) to visualize the distribution of the filler inside a large volume of the composite film.

We prepared composite capacitors films consisting of a polymeric matrix of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (P(VDF-HFP)) and BaTiO<sub>3</sub> (BTO) particles as filler material by mixing the particles (5 % vol.) in the powder form with the dissolved polymer. The suspension obtained was then poured onto a flat substrate, and we defined the height of the liquid films by moving a doctor blade over the suspension. After drying, the films have a well-defined height of  $7 \pm 1 \mu\text{m}$ . We imaged three different

films that were prepared with the same concentration of BTO particles of three different size distributions: (A) containing pristine BTO; (B) larger particles and (C) small particles after separation by centrifugation of the pristine particles used in (A).

The nanoCT imaging experiments were performed on a Carl Zeiss Xradia 810 Ultra (Cr X-ray source, 5.4 keV) using absorption-contrast imaging mode at the Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg. For that, the composite film was glued to a ring with a diameter of 3 mm and fixed in the sample holder. Images were acquired with 901 projections over 164° and an exposure time of 10 s, detector binning of 1 and voxel size of 64 nm. The final images have  $65 \times 65 \times 10 \mu\text{m}^3$ . Image reconstruction was performed by filtered back-projection algorithm using the software integrated into the Xradia 810 Ultra. The 3D rendering presented here was created using the commercial software Arivis Vision4D, as well as the quantification performed.

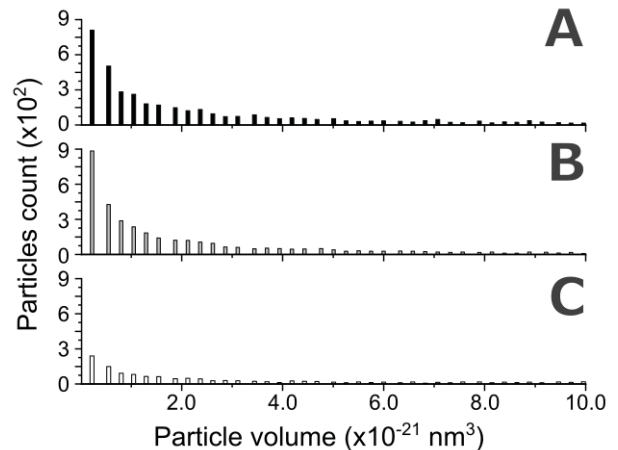
The 3D images obtained with nanoCT (Fig. 1) show the distribution of particles in the entire area imaged for the different films. Independent of the particle type used, they are distributed in the entire film. For the composite containing pristine BTO (with the larger range of particle sizes, Fig. 2A), small particles are seen together with large agglomerates of particles (Fig. 1A). Better particles' distribution is seen in the film prepared with the larger BTO particles (Fig. 1 B). When the smaller nanoparticles were used, the film obtained shows large agglomerate of particles, that were developed during the film preparation (Fig. 1C).



The particle size distribution calculated from the nanoCT data does not consider the large agglomerates as single particles. Results show that the sample prepared with the larger BTO particles selected

**Fig. 1:** Volumetric representation of the three composite films imaged. Size distribution of particles added to the polymer vary: (A) pristine BTO; (B) larger and (C) smaller particles.

by centrifugation (Fig. 2B) result in films with slightly more homogeneous particle size distribution than the one prepared from pristine BTO (Fig.2A). The selection of smaller particles (Fig. 2C) results in a small population of particles in the overall film, however they tend to agglomerate during the film preparation.



**Fig. 2:** Particle size distribution for the BTO particles in the three composite films imaged. Size distribution corresponds to the films in Fig 1 ((A) pristine BTO; (B) larger and (C) smaller particles used in the preparation of the film).

In conclusion, we were able to visualize the composite films in three-dimensions using nanoCT. The dataset produced was used to evaluate the size distribution of particles and their agglomerates in the films prepared. Results obtained will be used in the future for understanding the electric properties of the composite films prepared.

[1] H. Luo, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces **7** (2015) 8061.

[2] N. Guo, et al.: Chem. Mater. **22** (2010) 1567.

**X-ray imaging was carried out as part of DFG funded projects. This work was financially supported by Bavarian State Ministry for the Economy, Traffic and Technology Client and the company enfas GmbH.**

**Relevant publications in 2018 as part of the project/cooperation:**

Sandra Wickert, conference talk KFM 14.5, DPG-Tagung Berlin 2018, and

Till Mälzer, conference talk KFM 14.6, DPG-Tagung Berlin 2018, both at <https://www.dpg-verhandlungen.de/year/2018/conference/berlin/part/kfm/session/14>.





## Reduced inflammatory responses to biomaterials with GAG-polymeric drug conjugate immobilization in a multilayer system

Hala Al-Khoury<sup>1</sup>, Frank Syrowatka<sup>2</sup>, Eva Espinosa-Cano<sup>3</sup>, Maria Rosa Aguilar<sup>3</sup>, Julio San Román<sup>3</sup>, Georg Schmidt<sup>2</sup>, Thomas Groth<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Biomedical Materials Group, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099 Halle

<sup>2</sup>Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin Luther University Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

<sup>3</sup>Biomaterial group, Institute of polymer science and technology, ICTP-CSIC, 26006 Madrid, Spain.

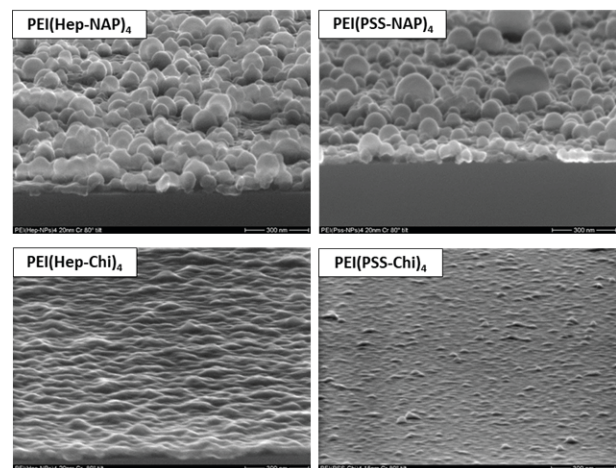
**The Layer-by-Layer (LbL) assembly of polyelectrolytes (PEL) is a versatile technique for multilayer thin film formation using polyanion and polycations. Since heparin represents a polyanion, it can be used with a variety of polycations like chitosan to form functional surface coatings on implant materials. LbL was applied previously in different fields such as drug delivery, biosensors and tissue engineering, in which it facilitates the incorporation of pharmaceuticals for long-term release.**

This work is aimed to design novel anti-inflammatory coatings with improved biocompatibility and better control of the biological response after implantation of biomaterials or development of wound dressings for non-healing skin ulcers and other applications. Hence, poly (ethylene imine) (PEI) in combination with other PEL such as heparin (Hep), polystyrene sulfonate (PSS) chitosan (Chi) and polymeric drug conjugates as nanoparticles (NPs) are used [1, 2]. The latter one is a novel anti-inflammatory prodrug which was obtained by an esterification reaction between hydroxyethylmethacrylate and naproxen (NAP).

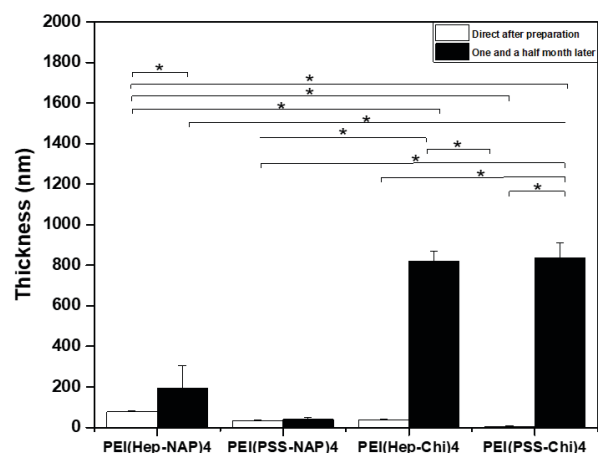
Multilayers of up to nine single layers were assembled in which NPs were adsorbed for 60 min, while PEI was adsorbed for 30 min and Hep, PSS and Chi for 15 min. Four different systems were built up in order to compare the cellular interactions and the multilayer formation of the different PEL together with the NPs. Subsequently, the multilayers were physically characterized *ex situ* with scanning electron microscopy (SEM, Philips ESEM XL30 FEG, Eindhoven, Netherlands) to determine the topography, while profilometry was used to determine the thickness.

**Figure 1** illustrates the surface topography of the terminal, fourth bilayer of the four systems. The images show a homogenous distribution of the layers across the surface with a certain surface roughness indicating a successful immobilization of the different PEL and the NPs. **Figure 2** illustrates the layer

thickness at time 0 (white bars) and after 40 days (black bars) of the four systems. The figure indicates significant swelling and stability of the multilayers after the defined period of time.



**Fig. 1:** SEM images of the topography and the layer thickness through cross-section after deposition of a 20 nm Cr layer on top of the terminal layer abbreviated as [PEI(Hep-NAP)<sub>4</sub>, PEI(PSS-NAP)<sub>4</sub>, PEI(Hep-Chi)<sub>4</sub> and PEI(PSS-Chi)<sub>4</sub>], respectively. [Scale: 300 nm]



**Fig. 2:** Layer thickness obtained with profilometry for up to nine layers abbreviated as [PEI(Hep-NAP)<sub>4</sub>, PEI(PSS-

NAP)<sub>4</sub>, PEI(Hep-Chi)<sub>4</sub> and PEI(PSS-Chi)<sub>4</sub>], respectively. Results are the means  $\pm$  SD, \*p<0.05, n=10.

In conclusion, based on the successful immobilization of the layers, it is expected to testify the anti-inflammatory properties of NPs as a special formulation for *in situ* applications as multilayer surface coatings for prolonged release of the anti-inflammatory glycosaminoglycan (GAG) heparin and the non-steroidal drug (NSAID) naproxen. The successful performance of this project may pave the way for the development of new wound dressings or surface coatings of implants and biosensors.

- [1] Severin, I.C., et al., Glycosaminoglycan analogs as a novel anti-inflammatory strategy. *Front Immunol*, 2012. **3**: p. 293.
- [2] Shi, S. and U. Klotz, Clinical use and pharmacological properties of selective COX-2 inhibitors. *Eur J Clin Pharmacol*, 2008. **64**(3): p. 233-52.

**This study was financially supported by the German Academic Exchange Service (DAAD).**

## Development of anti-inflammatory surfaces using microtopographies and glycosaminoglycans

Hala Al-Khoury<sup>1</sup>, Bodo Fuhrmann<sup>2</sup>, Frank Syrowatka<sup>2</sup>, Georg Schmidt<sup>2</sup>, Thomas Groth<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Biomedical Materials Group, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099 Halle

<sup>2</sup>Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin Luther University Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

**Biomaterial implants are widely used nowadays and their performance is crucial for the safety and quality of life of patients. Thus, testing biomaterials with *in vitro* studies before preclinical testing regarding their biocompatibility is required for their clinical application [1]. Moreover, since the topography of substrata is highly modulating the attraction and activation of cells to biomaterials, the cellular interaction shall be investigated towards modified biomedical implants with different micro-geometrics.**

In addition, biomaterial implantation launches a series of interactions jointly called the foreign body response, which can impair the functionality and the longevity of the biomaterial. Therefore, microchannels with varying depths and periodicities of 1:1 ratio of ridge and groove, variable lines or hexagonal pillars with 1:1 ratio were fabricated onto 0.5 mm thick poly (methyl methacrylate) (PMMA) polymer foils, which shall be used as housing for biomedical sensors for screening experiments.

Hence, nanoimprint lithography (NIL) was selected, because it is a fast, high-throughput, low-cost and non-conventional lithographic technique for large area production of micro- and nanostructures [2].

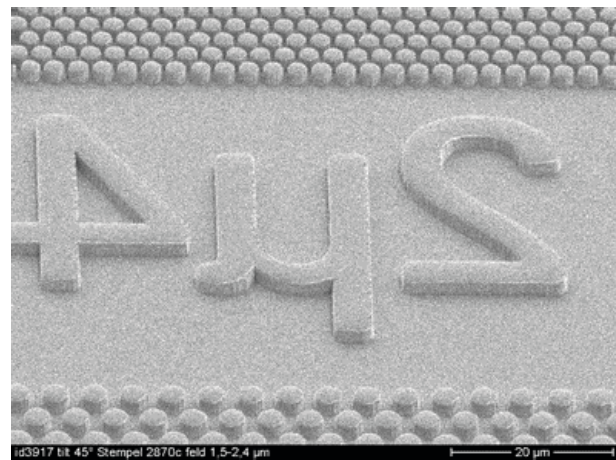
For this, master stamps were fabricated on 2,5" Si wafers by photolithography and were dry-etched (Plasmalab100 ICP/RIE system Oxford Instruments) in an SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasma for different times resulting in stamps with structure depths of 0.5, 1.0 and 2.0 μm, respectively. Finally, the stamps were spin-coated with an anti-adhesive material (methyl-nonafluoroisobutyl ether and methylperfluoroisobutyl ether) at 1000 rpm for 30 s and at 2000 rpm for additional 30 s minimum 8 h before imprinting.

The imprint parameters were varied during the NIL in terms of heating temperature, which is supposed

to be above the glass transition temperature of PMMA, pressure and cooling temperature.

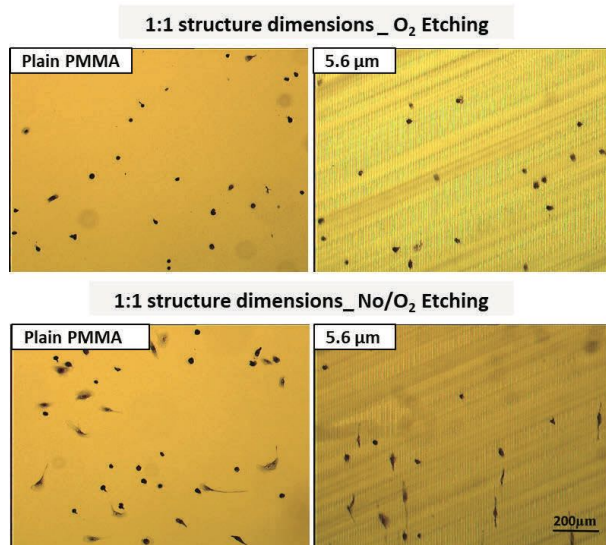
The topography of the structures was determined *ex situ* with scanning electron microscopy (SEM, Philips ESEM XL30 FEG, Eindhoven, Netherlands).

As a first result, **Figure 1** indicates the successful imprinting of the hexagonal pillars (2.4 μm) at a heating temperature of 140°C, 40 bar pressure and a cooling temperature of 85°C. The image shows hexagonal distribution of the pillars without any ruptured or shifted edges. It also illustrates the ability of getting 1 μm depth pillars on PMMA foils.



**Fig. 1:** SEM images of imprinted pillars on PMMA from a stamp written with photolithography. [Scale: 20 μm]

Moreover, macrophages were stained with Giemsa and visualized by transmitted light microscopy to study adhesion and morphological changes on micro-structured surfaces in comparison to plain PMMA surfaces. **Figure 2** depicts the different responses of the cells on top of the structures as well as the plain surfaces in terms of cell number and spreading.



**Fig. 2:** Transmitted light microscopic images of 10% (v/v) Giemsa-stained macrophages after 24 h either with (upper row) or without O<sub>2</sub> etching (lower row) on plain PMMA (left) or on micro-structures with 5.6 μm periodicity at a 1:1 ratio. [Scale: 200 μm]

In conclusion, the NIL is a suitable method for the fast fabrication of structured micro-channels as well as hexagonal pillars on PMMA foils. Moreover, the cellular interactions with the different applied topographies are quite promising in finding a new generation of biomedical devices that are able to treat a wide range of diseases [3].

- [1] Biggs, M.J., R.G. Richards, and M.J. Dalby, 2010. **6**(5): p. 619-33.
- [2] Stephen Y Chou, Peter R Krauss, and Preston J. Renstrom, *Applied physics letters*, **67**(21):3114–3116, 1995
- [3] Dickson, M.N., et al., 2015. **10**(2): p. 021010.

**This study was financially supported by the German Academic Exchange Service (DAAD).**

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

Yazmin Angelina Brito Barrera<sup>1</sup>, Christian Wölk<sup>2</sup>, Thomas Groth<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Biomedical Materials Group, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

<sup>2</sup>Department of Pharmaceutical Chemistry, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg

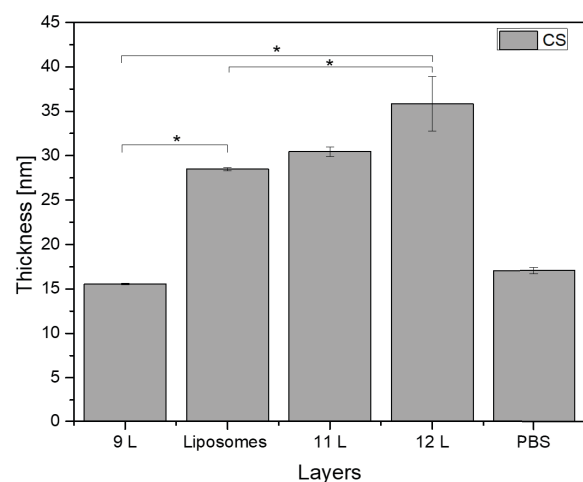
<sup>3</sup>Interdisciplinary Center of Materials Sciences, Martin Luther University Halle-Wittenberg, D-06099 Halle

Cationic liposomes of (N-{6-amino-1-[N-(9Z)-octadec-9-enylamino]-1-oxohexan-(2S)-2-yl]-N'-{2-[N, N-bis(2-aminoethyl)amino]ethyl}-2-[(9Z)-octadec-9-enyl]propandiamide) (OO4) and dioleoylphosphatidylethanolamine (DOPE) contain a higher amount of amino groups than classical lipids [1]. Here, a polyelectrolyte multilayer system (PEM) made of chondroitin sulphate (CS) and collagen type I (COL I) was prepared by Layer-by-Layer (LbL) technique with the liposomes embedded in the terminal layers. Due to their intrinsic charge, they might be used as a polycation in LbL for the controlled release of components to promote osteogenic differentiation for regeneration of bone. The purpose of the PEM is to maintain the liposomes without disruption on the layers and be stable for long time of period. Besides, the use of collagen and CS should mimic the extracellular matrix for future application such as an implantation.

The characterization of the PEM was performed using ellipsometry at dry conditions. This technique was used to investigate the thickness on silicon substrate coated with PEM consisting of CS, liposomes, COL I as terminal layers. The measurements were performed at incident angles of linear polarized light of 60°, 65°, 70° and 75° by M-2000 V scanning ellipsometer (J.A Woollam Co. Inc., Lincoln, NE). Further, scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the surface morphology of the embedded liposomes onto the terminal COL I layer.

**Figure 1** depicts the progression of layer thickness of PEM after adsorption of the final layers and after the exposure to phosphate buffered saline (PBS). At first, an increase in thickness was found for layers adsorbed with 150 mM NaCl as solvent. Especially

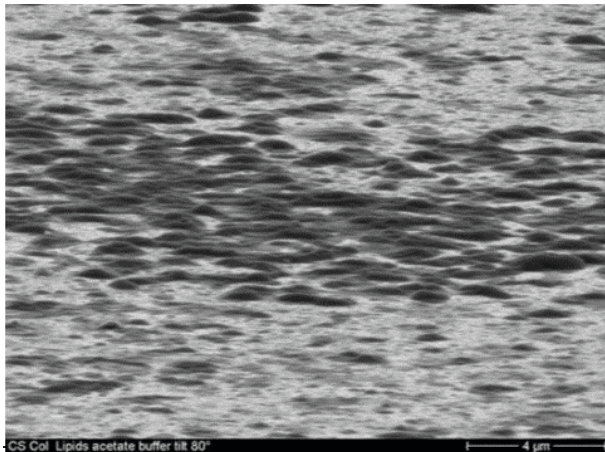
the increase after liposome adsorption was significant (35 nm). However, when the PEM were exposed to PBS, the layer thickness reduced more than 50% (18 nm), which might be attributed to the reorganization of the layers after changing the pH value. This is an important result since PBS simulates pH 7.4, which is present at physiological conditions.



**Fig. 1:** Thickness of multilayers made of CS and col I measured by ellipsometry. The first column represents the 9<sup>th</sup> layer, which is CS (9L), then OO4 liposomes were embedded as the 10<sup>th</sup> layer (liposomes), followed by the 11<sup>th</sup> layer CS (11L) and the 12<sup>th</sup> layer, which is COL I as terminal layer (12L). Last column, final thickness after rinsing with PBS.

**Figure 2** shows exemplarily the results of SEM studies and indicates that the terminal layer had a rather rough morphology. Here, the surface organization of liposomes is related to charge density of the CS system.





**Fig. 2:** Surface morphology of embedded liposomes into CS and COL I terminal layer of dry PEM system visualized at an angle of 80° by SEM.

In this study, a novel liposome involving amino-functionalized lipid was embedded into PEM system of col I and CS. These results showed that CS system is convenient for multilayer formation and final adsorption of liposomes.

[1] Zhang, X., Dai, L., Wang, A., Wölk, C., Dobner, B., Brezesinski, G., & Li, J. (2015). The directional observation of highly dynamic membrane tubule formation induced by engulfed liposomes. *Scientific reports*, 5, 16559.

**This work was supported by CONACYT-México and German Academic Exchange Service (DAAD) with grant No. 50015952 and the High Performance Center Chemical and Biosystems Technology Halle/Leipzig and supported by the European Regional Development Fund (ERDF).**



## Development of ternary multilayer systems from polysaccharides and transition metal ions for tissue engineering applications

Husnia Kindi<sup>1</sup>, Marcus S. Niepel<sup>1</sup>, Thomas Groth<sup>1</sup>

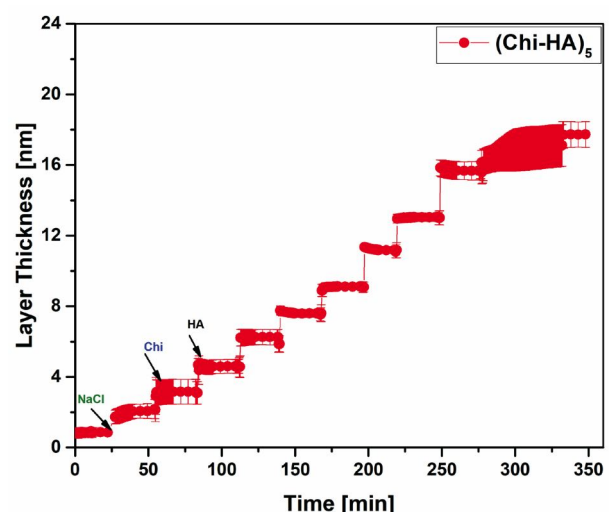
<sup>1</sup>Biomedical Materials Group, Institute of Pharmacy, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099 Halle

Transition metal ions can affect differentiation of stem cells, which makes them interesting for applications in tissue engineering and regenerative in medicine. The layer-by-layer (LbL) technique is based on the alternating adsorption of oppositely charged polyelectrolytes to form polyelectrolyte multilayers (PEM). The fabrication of PEM is performed here by using the polysaccharides hyaluronic acid (HA) as polyanions in combination with chitosan (Chi) as a polycation that possesses a good biocompatibility, anticoagulant and antitumor activity [1, 2]. The multilayer systems Chi-HA combined with different types of metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) of different concentrations. The metal ions were applied to cause coordination-based intrinsic cross-linking of functional groups like amino and hydroxyl groups [3] to modulate physical properties and bio-activity of multilayers. Characterization of multilayer formation and surface properties was done by different analytical methods, as well as ellipsometry and atomic force microscopy (AFM).

The thickness of PEM was determined by ellipsometry (M-2000V, J.A. Woollam Co. Inc., USA) and measured at dry and wet conditions from  $65^\circ$  to  $85^\circ$ . At dry conditions, three samples were measured at five spots on the surface and averaged. In case of wet conditions, the liquid cell was mounted to the stage of the ellipsometer and measurements were done at a static scanning angle of  $70^\circ$ . After five bilayers of PEM were obtained, measurement of multilayer thickness was performed with sodium chloride buffer. Afterwards, multilayers were challenged with pH 7 for 30 min to test PEM stability. The refractive index for PEM thickness calculation was set to 1.4, which is recommended for PEM [4].

AFM (Nano-R, Pacific Nanotechnology, USA) was used to investigate the surface morphology at dry conditions. The samples were probed in close-contact mode and scans of  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$  were recorded. Surface topography and roughness were monitored and roughness analysis was performed using the software Gwyddion 2.30.

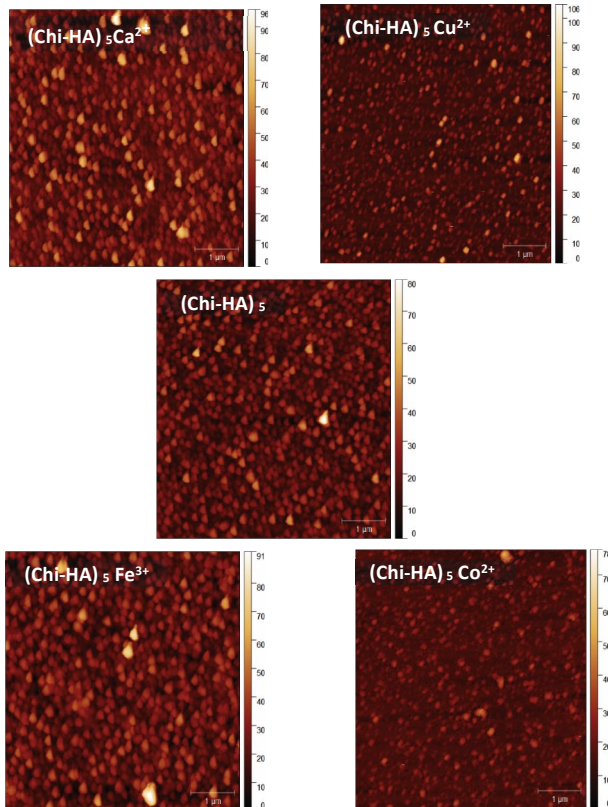
Ellipsometry, which measures the induced change of the polarization state of light reflected on a surface, was used to determine the thickness of PEM. The oxide layer of silicon, measured and set as base layer, was 1.58 nm. Figure 1 shows the calculated layer thickness of PEM  $(\text{Chi}/\text{HA})_5$  bilayers before and after exposure to ultrapure water. The overall averaged thickness at dry conditions was  $\sim 8.9$  nm (not shown), while the thickness change at liquid conditions was  $\sim 18$  nm, which corresponds well to the thickness of similar PEL multilayer films [5]. These results confirmed also the findings made with SPR showing more layer growth and higher angle shifts for the multilayers made of Chi/HA. Fieger shows also the thickness of native multilayered films are stable after incubation in deionized water for 60 min, which is an important point for the maintenance of their functionality at the physiological relevant pH range.



**Fig. 1:** In situ thickness measurements of PEM  $(\text{Chi}/\text{HA})_5$  by ellipsometry at wet conditions. Results are means  $\pm$  SD of three independent experiments. [PEM formation at pH 4 and in 0.15 M sodium chloride (pH 4); final incubation in water for 60 min]. Five bilayers of HA and CHI were prepared.

The surface topography of PEM prepared with different metal ions was analyzed by AFM in dry state.

Figure 2 shows that the morphology of multilayers was highly dependent on the type of metal ion. All surfaces had a granular morphology with a roughness dependent on type of the transition metal ion (see also Table 1). PEM with  $\text{Fe}^{3+}$  showed island like structures, while  $\text{Cu}^{2+}$ -treated surfaces showed small granules. However, the visible structures might swell upon hydration. Overall, the type of metal ion affected PEM surface structure.



**Fig. 2:** AFM images of PEM topography cross-linked with four different metal ions at high concentration  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and native  $[\text{Chi-HA}]_5$ , respectively.

**Table1:** PEM roughness average obtained with AFM.

Sample	Surface parameter (nm)	
	$R_a$	$R_a^q$
$(\text{Chi/HA})_5$	5.325	6.561
$(\text{Chi/HA})_5 \text{Ca}^{2+}$	5.863	7.219
$(\text{Chi/HA})_5 \text{Cu}^{2+}$	3.49	4.799
$(\text{Chi/HA})_5 \text{Co}^{2+}$	2.802	3.794
$(\text{Chi/HA})_5 \text{Fe}^{3+}$	6.896	7.4775

This work was part of the High Performance Center Chemical and Biosystems Technology Halle/Leipzig and supported by the European Regional Development Fund (ERDF) and a grant from Martin Luther University Halle-Wittenberg for female PhD students in the final state of their project.

[1] Mentbayeva, A., et al., Polymer–metal complexes in polyelectrolyte multilayer films as catalysts for oxidation of toluene. *Langmuir*, 2012. 28(32): p. 11948-11955.

[2] A. Köwitsch, G. Zhou, T. Groth, Medical Application of Glycosaminoglycans-A Review, *Journal of tissue engineering and regenerative medicine* (2017).

[3] G. Zhou, M.S. Niepel, S. Saretia, T. Groth, Reducing the inflammatory responses of biomaterials by surface modification with glycosaminoglycan multilayers, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 104(2) (2016) 493-502.

[4] Halthur, T.J. and U.M. Elofsson, Multilayers of charged polypeptides as studied by in situ ellipsometry and quartz crystal microbalance with dissipation. *Langmuir*, 2004. 20(5): p. 1739-1745.

[5] Köwitsch, A., et al., Bioactivity of immobilized hyaluronic acid derivatives regarding protein adsorption and cell adhesion. *Biotechnology and applied biochemistry*, 2011. 58(5): p. 376-389.

## Geträgerte Gold-Nanopartikel als alternative Katalysatoren für den Einsatz in Brennstoffzellen

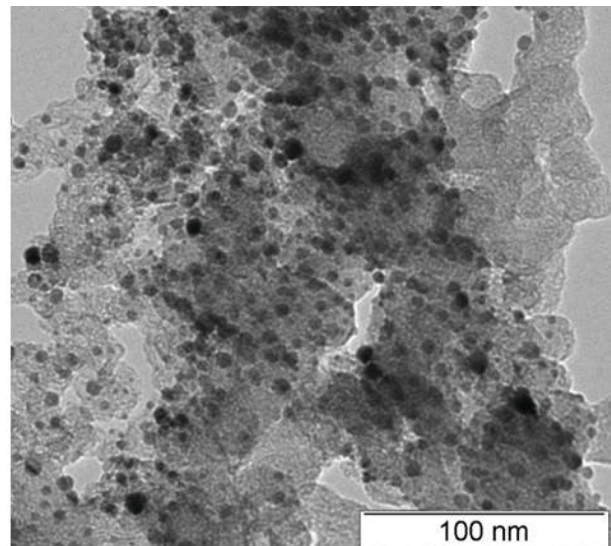
Emil Robin Dieterich, Sabine Schimpf, Annett Quetschke, Michael Bron

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

**Brennstoffzellen werden seit längerem als alternative Energiewandler für Fahrzeuge, Hausenergieversorgung und andere Anwendungen diskutiert. Insbesondere Brennstoffzellen, die mit einer Protonenaustauschmembran als Elektrolyt arbeiten (PEM-FC, proton exchange membrane fuel cells) überzeugen durch ihren guten Wirkungsgrad und die dynamische Betriebsweise, die schnelle start-stop-Szenarien ermöglicht. Die Kommerzialisierung dieser Systeme ist derzeit allerdings noch durch den notwendigen Einsatz teurer Kohlenstoff-geträgerter Platin-Katalysatoren sowie deren geringe Langzeitstabilität erschwert. Eine Alternative bieten neueste Entwicklungen, in denen die protonenleitende durch eine hydroxidionenleitende Membran ersetzt wird, sogenannte AEM-FC (alkaline exchange membrane fuel cells). Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung geträgerter Gold-basierter Katalysatoren, die für den Einsatz unter den Bedingungen, wie sie in einer AEM-Brennstoffzelle vorherrschen, geeignet wären.**

Gold hat die besondere Eigenschaft, dass es katalytische Aktivitäten nur entfaltet, wenn die Goldpartikel in einem bestimmten Größenbereich vorliegen. So sind je nach zu katalysierender Reaktion insbesondere Partikel der Größe 2-20 nm aktiv, während bei größeren Partikeln die Aktivität drastisch abnimmt [1]. Die größenselektive Synthese von Goldpartikeln ist dabei vielfach beschrieben. Häufig werden so genannte bottom-up-Synthesen durchgeführt, bei denen gelöste Gold-Ionen oder –Komplexe durch geeignete Reduktionsmittel in Gegenwart von Stabilisatoren zu kolloidalen Nanopartikeln reduziert werden. Als Stabilisatoren dienen dabei Polymere oder Tenside. Eine elektrostatische Stabilisierung ist ebenfalls möglich.

Beispielhaft sei die Synthese nach Brust et al. erwähnt [1], die sich unter zahlreichen Synthesestrategien als für unsere Zwecke besonders geeignet herausstellte. Bei dieser Synthese wird  $\text{HAuCl}_4$  mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von 1-Dodecanthiol und Tetraoctylammoniumbromid in einem 2-Phasen-System aus Toluol und Wasser zu Goldkolloiden reduziert. Für den Einsatz in der Elektrokatalyse werden diese Kolloide auf einem leitfähigen Träger (Industrieruß) aufgebracht. Um den Erfolg der Synthese zu kontrollieren, ist eine Untersuchung der Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) unerlässlich. Abb. 1 zeigt entsprechende TEM-Aufnahmen Ruß-geträgerter Gold-Kolloide.



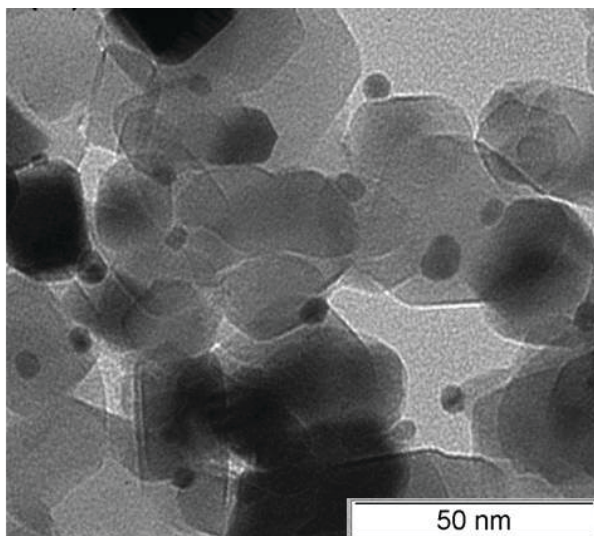
**Abb. 1:** TEM-Aufnahme von Gold-Kolloiden, die auf einem Industrieruß abgeschieden wurden (Nominelle Gold-Beladung 10 %).

Gut ist die homogene Verteilung der Gold-Nanopartikel auf dem Trägermaterial zu erkennen. Die Goldnanopartikel weisen dabei eine enge Partikelgrößenverteilung mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 4.4 nm auf. Allerdings sind auch



Bereiche des Kohlenstoffs zu erkennen, die nicht mit Gold-Nanopartikeln belegt sind,

Neben der Synthese von Kolloiden und deren Abscheidung auf Trägermaterialien ist ein gängiger Ansatz der Katalysatorsynthese auch, zunächst Metallionen aus Lösung auf einem Träger zu adsorbieren und diese dann mittels eines Nachbehandlungsschrittes in metallische Nanopartikel zu überführen. Dieser Ansatz wurde von uns für die Herstellung von Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren genutzt. TiO<sub>2</sub> wurde als Trägermaterial ausgewählt, da es bekannte Stabilitätsprobleme von Katalysatoren, die mit Industrieruß hergestellt wurden, überwinden helfen könnte. Allerdings stellt die bekannte niedrige elektrische Leitfähigkeit von TiO<sub>2</sub> eine Herausforderung dar. Zur Aufbringung des Golds auf das TiO<sub>2</sub> wurde eine Suspension aus dem Träger in einer Lösung von H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>\*3 H<sub>2</sub>O hergestellt. Nach Rühren, abtrennen und waschen wird das Material durch einen Kalzinierungsschritt bei 300 °C in den Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysator überführt.

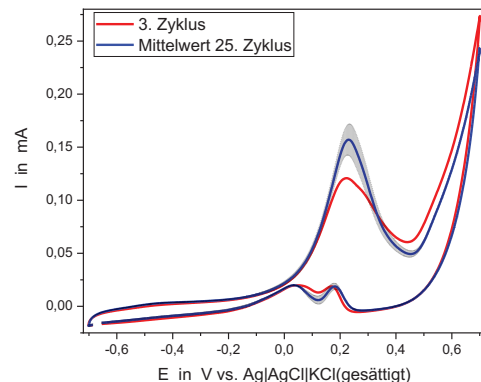


**Abb. 2:** TEM-Aufnahme eines Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysators mit 20 Gew.% Gold

Abbildung 2 zeigt TEM-Aufnahmen eines entsprechend hergestellten Katalysators. Gut sind die gleichmäßig verteilten Gold-Nanopartikel zu erkennen, die eine mittlere Partikelgröße von ca. 5.0 nm aufweisen.

Die elektrokatalytische Aktivität der hergestellten Katalysatoren wurde mittels zyklischer Voltammetrie in Methanol-haltiger KOH ermittelt. Abbildung 3

zeigt exemplarisch Zykelvoltammogramme der Methanoloxidation an einem Au/C-Katalysator mit 10 % Au. Der Peak bei ca. 0.2 V zeigt die gute katalytische Aktivität für die Methanoloxidation, eine leichte Aktivierung der Probe vom 3. zum 25. Zyklus sowie eine gute Reproduzierbarkeit zwischen den Messungen.



**Abb. 3:** Zykelvoltammogramme der Methanoloxidation an einem Au/C-Katalysator in 0.1 M KOH/5 M Methanol.

Analoge Untersuchungen wurden auch an den Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren durchgeführt. Hier wurde dem Katalysator zur Erhöhung der Leitfähigkeit Industrieruß beigemischt. Die erreichte Aktivität für die Methanoloxidation ist allerdings noch gering, so dass weiterer Optimierungsbedarf besteht.

[1] A. Corma, H. Garcia, *Chemical Society Reviews* 2008, **37**, 2096.

[2] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, **0**, 801.

**Die vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen der Masterarbeit von Emil Robin Dieterich am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Wir danken dem Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der MLU für die Möglichkeit, TEM-Messungen durchzuführen sowie Herrn Dr. Frank Heyroth und Herrn Werner Lebek für die Unterstützung bei den TEM-Messungen.**

## Bifunctional heterostructure assembly of NiFe LDH nanosheets on NiCoP nanowires for highly efficient and stable overall water splitting

Haojie Zhang<sup>1</sup>, Xiaopeng Li<sup>2</sup>, Angelika Hähnel<sup>3</sup>, Volker Naumann<sup>4</sup>, Chao Lin<sup>2</sup>, Sara Azimi<sup>5</sup>, Stefan L. Schweizer<sup>1</sup>, A. Wouter Maijenburg<sup>6</sup>, Ralf B. Wehrspohn<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Heinrich Damerow Str. 4, 06120 Halle (Salle), Germany.

<sup>2</sup> CAS Key Laboratory of Low-Carbon Conversion Science and Engineering, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Science (SARI-CAS), No. 100 Haik Road, 201210 Shanghai, China.

<sup>3</sup> Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems (IMWS), Walter-Hülse-Str. 1, 06120 Halle (Salle), Germany.

<sup>4</sup> Fraunhofer-Center for Silicon Photovoltaics (CSP), Otto-Eißfeldt-Straße 12, 06120 Halle (Saale), Germany.

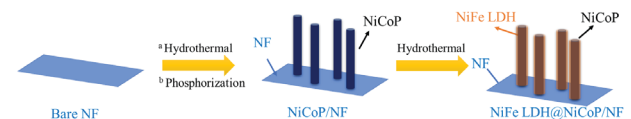
<sup>5</sup> Max Planck Institute of Microstructure Physics, Weinbergweg 2, 06120 Halle (Saale), Germany.

<sup>6</sup> ZIK SiLi-nano, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Karl-Freiherr-von-Fritsch-Str. 3, 06120 Halle (Salle), Germany.

**3D hierarchical heterostructure NiFe LDH@NiCoP/NF electrodes are prepared successfully on nickel foam with special interface engineering and synergistic effects. The as prepared electrodes require an overpotential as low as 120 and 220 mV to deliver 10 mA cm<sup>-2</sup> for hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) in 1 M KOH, respectively. Specifically, the NiFe LDH@NiCoP/NF electrodes are simultaneously used as cathode and anode for overall water splitting, which requires a cell voltage of 1.57 V at 10 mA cm<sup>-2</sup>. Furthermore, the synergistic effect of the heterostructure improves the structural stability for HER, OER and overall water splitting.**

The NiFe LDH@NiCoP/NF electrodes were prepared by a simple three-step hydrothermal-phosphorization-hydrothermal (HPH) method according to previous reports.[1,2] The schematic diagram in **Fig. 1** illustrated the processes used for the preparation of the hierarchical heterostructure NiFe LDH@NiCoP supported on Nickel foam (NF). NF was used as a 3D porous binder-free substrate which provided sufficient mechanical strength and conductivity.

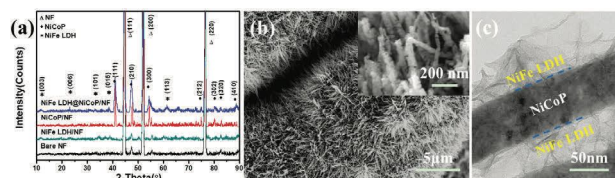
The X-ray diffraction spectrum (XRD) of the as-prepared NiFe LDH@NiCoP/NF is shown in **Fig. 2(a)**, together with the bare NF, NiCoP, and NiFe LDH/NF



**Fig. 1:** Schematic representation of the synthesis of 3D hierarchical NiFe LDH@NiCoP/NF electrodes.

as references, for interpreting the structure information. From the pattern of NiFe LDH@NiCoP/NF, the peaks located at  $2\theta = 44.5^\circ$ ,  $51.9^\circ$  and  $76.37^\circ$  can be assigned to the (111), (200) and (220) planes of Ni, respectively (PDF #04-0850), and the peaks at  $2\theta = 40.9^\circ$ ,  $45.6^\circ$ , and  $54.4^\circ$  well matched with the (111), (210) and (300) planes of NiCoP, respectively (PDF #71-2336), while the peaks at  $2\theta = 11.7^\circ$ ,  $23.2^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $38.7^\circ$  and  $61.3^\circ$  coincided very well with the (003), (006), (101), (015) and (113) planes of the NiFe LDH, respectively, as observed by NiFe LDH/NF and NiCoP/NF as well.[2, 3] As displayed in Fig. 2(b), the scanning electron microscopy (SEM) shows the NiCoP nanowire was enfolded with the ultrathin NiFe LDH nanosheets. Transmission electron microscopy (TEM) was used to further investigate the morphology as well as the interfaces between the NiCoP nanowires and NiFe LDH nanosheets. As shown in Fig. 2(c), the NiFe LDH

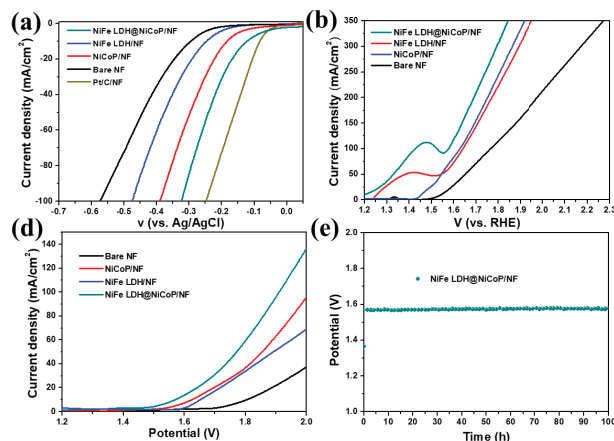
nanosheets is growing around the NiCoP nanowire, achieving the heterostructure with special interface engineering and synergistic effects.



**Fig. 2:** (a) XRD spectra of the bare NF, NiCoP/NF, NiFe LDH@NiCoP/NF and NiFe LDH/NF; (b) SEM image of the as-synthesized NiFe LDH@NiCoP/NF nanowires, where the inset shows a high resolution image of the NiFe LDH@NiCoP nanowires; (c) TEM image of a NiFe LDH@NiCoP nanowire;

The electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) performance of the NiFe LDH@NiCoP/NF heterostructure were examined in 1 M KOH using a typical three-electrode configuration with Ag/AgCl (3 M KCl) and Pt wire as reference and counter electrode, respectively. For comparison, bare NF, NiCoP/NF, NiFe LDH/NF and 20 wt% Pt/C supported on bare NF with the same catalyst loading (denoted as Pt/C/NF) were also tested under the same conditions. As shown in **Fig. 3(a)**, the as-prepared NiFe LDH@NiCoP/NF heterostructure possessed an excellent HER activity. The overpotential required for  $j = -10 \text{ mA/cm}^2$  is as low as 120 mV without iR compensation. The significant improvement of the HER activity originated from the strong interaction and efficient synergy between the NiCoP nanowires and NiFe LDH ultrathin nanosheets. Fig. 3(b) shows the polarization curve of the NiFe LDH@NiCoP/NF without iR compensation. The NiFe LDH@NiCoP/NF electrode exhibited a low overpotential of 220 mV at a current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$ . According to the results discussed above, the NiFe LDH@NiCoP/NF electrode can serve as an efficient and robust electrocatalyst for HER and OER. Therefore, we also used the NiFe LDH@NiCoP/NF electrodes simultaneously as anode and cathode for overall water splitting as shown in Fig. 3(d). Remarkably, a current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$  can be achieved with an overpotential as low as 340 mV (calculated from the cell voltage of 1.57 V). The as prepared NiFe LDH@NiCoP/NF performances an excellent stability for a least 100 h (Fig. 3(d)).

In summary, a binder-free bifunctional 3D hierarchical heterostructure electrode consisting of NiFe



**Fig. 3:** (a-c) Polarization curve of as-prepared electrocatalysts for HER, OER and overall water splitting, respectively; (d) Long-term stability test of the NiFe LDH@NiCoP/NF for overall water splitting recorded at a current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$  for 100 h.

LDH@NiCoP nanowires on a NF has been successfully prepared through a simple three-step HPH method for efficient overall water splitting. This heterostructure can fully utilize the advantage of both components and therefore generate a bifunctional and outstanding electrocatalyst for overall water splitting.

- [1] C. Xiao, Y. Li, X. Lu, C. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 3515.
- [2] H. Liang, A. N. Gandi, D. H. Anjum, X. Wang, U. Schwingenschlogl, H. N. Alshareef, *Nano Lett.* 2016, 16, 7718
- [3] Z. Wang, S. Zeng, W. Liu, X. Wang, Q. Li, Z. Zhao, F. Geng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 1488.

This research was financially supported by the BMBF-project Struktursolar. X. Li acknowledged the financial support from the China Ministry of Science and Technology (2016YFA0202802), and National Natural Science Foundation of China (No. 21403280). The authors greatly acknowledge Dr. Frank Heyroth for the TEM measurements performed at the Interdisciplinary Center of Materials Science (CMAT) of the Martin Luther University Halle-Wittenberg.



## Enhanced spontaneous emission from Ge(Si)-quantum dots embedded in silicon Mie-resonators

Viktoriia Rutckaia<sup>1,2</sup>, F. Heyroth<sup>3</sup>, A. Novikov<sup>4</sup>, M. Shaleev<sup>4</sup>, M. Petrov<sup>5,6</sup>, J. Schilling<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre for Innovation Competence SiLi-nano, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany

<sup>2</sup> International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures, Halle (Saale), Germany

<sup>3</sup> Interdisciplinary Center of Material Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany

<sup>4</sup> Institute for Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences (IPM RAS), Nizhniy Nov-gorod, Russian Federation

<sup>5</sup> Department of Nanophotonics and Metamaterials, ITMO University, St. Petersburg, Russia

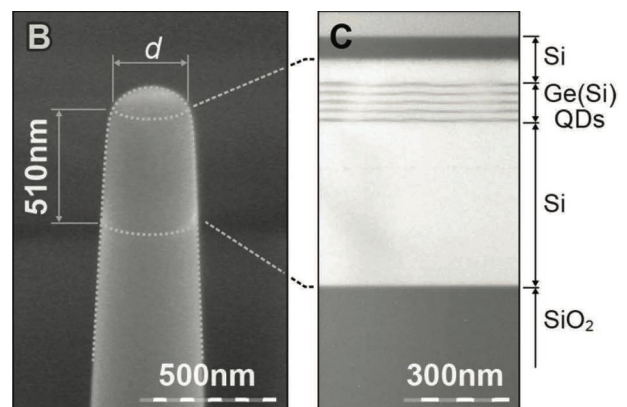
<sup>6</sup> Department of Physics and Mathematics, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland.

**The luminescence enhancement of Ge(Si) quantum dots which are embedded in silicon Mie-resonators is experimentally and theoretically investigated. While single resonators show a 2-fold enhancement, trimers exhibiting collective Mie resonances demonstrate an up to 10 fold increase in detected emission. This is due to a resonantly increased spontaneous emission rate (Purcell effect) and an improved out-coupling of radiation due to the Mie resonator.**

Active optical nanoantennas have been recently suggested to enhance and control the spontaneous emission by the resonant coupling of radiation from the emitter to the localized modes of the nanoantenna. Metallic nanostructures are usually considered as preferred systems as their surface plasmon resonant modes offer a strong field enhancement (and with this a strong coupling to emitters) at their surface as well as highly effective scattering properties. However despite the huge progress in this area, plasmonic systems have their intrinsic drawbacks such as high ohmic losses, which can quench spontaneous emission limiting their potential applications. Recently therefore resonant all-dielectric photonic nanostructures based on high refractive index materials gained considerable interest. For particle sizes on the order of the wavelength ( $\lambda_0/n$ ) they exhibit Mie-resonances which concentrate a large part of the mode field inside the ideally non-absorbing, dielectric resonator structure. For emitters embedded in these Mie-resonators, they form therefore an interesting alternative to enhance the luminescence avoiding the intrinsic ohmic losses of plasmonic structures.

We have studied the luminescence enhancement of Ge(Si) quantum dots which are grown via molecular

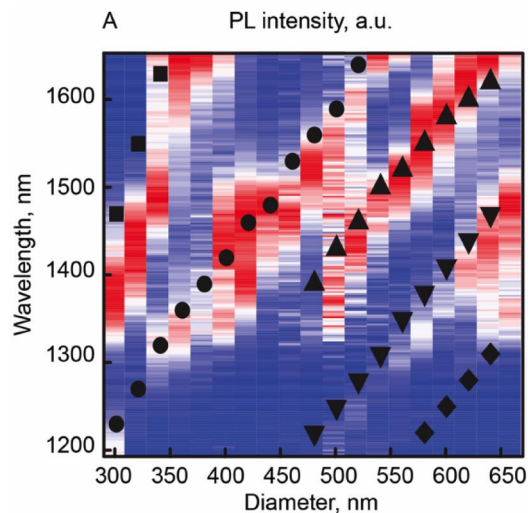
beam epitaxy (MBE) on SOI-substrates. Subsequently cylindrical Mie-resonators with a fixed height of 500nm and varying diameter (in the range 280-660nm) were created by reactive ion etching or focused ion beam milling. In this way silicon Mie-resonators were formed on silicon oxide pedestals containing 5 layers of Ge(Si) quantum dots in their upper part (Fig. 1).



**Fig. 1:** Silicon Mie resonator on oxide pedestal fabricated by FIB containing 5 layers of MBE-grown Ge(Si) quantum dots

Photoluminescence measurements showed, that the detected quantum dot emission is enhanced by up to a factor of 2 in the spectral regions of the Mie-resonances (Fig. 2). For small sized Mie-resonators the magnetic and electric dipole resonances of the resonators influence the luminescence in the near IR telecom range. For larger diameters also higher order quadrupole or octupole resonances have an impact. The luminescence enhancement was also modelled using finite-element COMSOL simulations

by placing a small dipole source inside the Mie-resonator. From this a strong dependence of the emission on the location of the emitter within the Mie-resonator could be concluded resulting in maximum luminescence when place and orientation of the emitter match with the local field maxima and local polarisation of the Mie-mode.

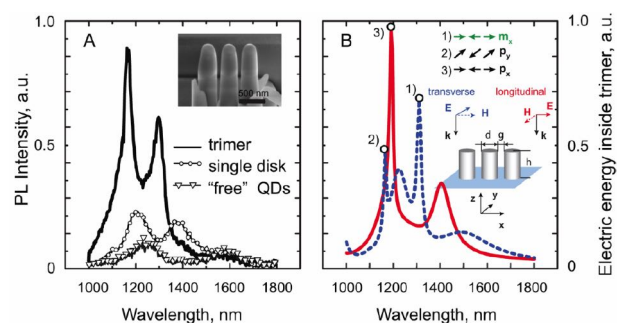


**Fig. 2** Mapping of the photoluminescence spectra for Mie-resonators of different diameter. The spectral ranges of high luminescence intensity (red areas) follow the simulated Mie-resonances (black symbols).

However the interpretation of the observed luminescence enhancement due to the Mie-resonances has to be done with caution. On one hand the increased local density of photonic states in the resonator will lead to the Purcell-effect enhancing the spontaneous emission rate. In competition with non-radiative processes this yields a higher radiative efficiency since more charge carriers recombine radiatively. On the other hand increased upward scattering due to the far field radiation pattern of the Mie-resonances leads to an upward redirection of luminescence resulting in increased luminescence detection. From the theoretical modelling a 1.5 times luminescence enhancement due to the Purcell-effect can be expected leaving a 1.3 fold increase in radiation out-coupling.

To further enhance the luminescence especially due to the Purcell effect, the Q-factor of the Mie-resonances has to be increased, allowing a more intensive interaction of the radiation field with its emitter.

This can be achieved by creating collective Mie-resonances in resonator arrays. Specifically a trimer of three closely spaced cylindrical Mie-resonators was studied (Fig. 3). The observed luminescence was enhanced by up to a factor of 10 in the spectral range of longitudinal and transverse collective electric dipole resonances. The increased Q-factor is due to reduced radiative scattering losses caused by a partial cancellation of the far field radiation from the cylinder array. The reason for this is the oscillation of the individual electric dipoles with partly opposite phase.



**Fig. 3** Luminescence enhancement in a Mie-resonant trimer. Left: Experimentally observed enhanced emission in comparison to the former single disk and unstructured emission. Right: Modelling of the electric energy inside the resonator demonstrating the resonant enhancement due to the collective electric and magnetic dipole resonances.

In the future a wider variety of resonator arrays will be tested to improve the Q-factor and luminescence enhancement paving the way to nanostructured Mie-resonant light sources for photonic circuits.

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

**Relevant publication in 2017 from this project:**

Viktorii Rutckaia, F. Heyroth, A. Novikov, M. Shaleev, M. Petrov, J. Schilling, *NANO LETTERS* **17**, 6886 (2017)

## Periodic metal resonator chains for Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

Jan Sievers<sup>1</sup>, F. Heyroth<sup>2</sup>, S. Schlenker<sup>2</sup>, A. Sprafke<sup>3</sup>, J. Schilling<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre for Innovation Competence SiLi-nano, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany

<sup>2</sup> Interdisciplinary Center of Material Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany

<sup>3</sup> Group  $\mu$ MD, Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany

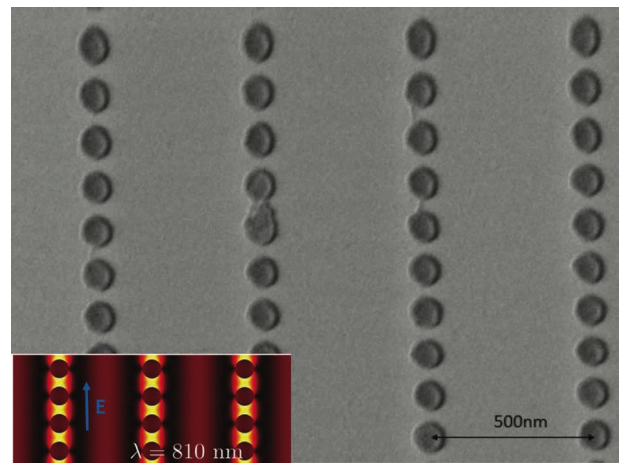
**A periodic arrangement of chains of gold discs shows pronounced plasmonic grating resonances. These have a clear impact on the enhancement of the SERS-signal from molecules which form self assembled monolayers on the gold surface: The SERS-spectra show a maximum when the excitation laser wavelength matches the plasmonic grating resonance. This allows to optimize the nanostructure of effective SERS-substrates for future applications.**

Raman spectroscopy is used nowadays as a wide spread technique for material and chemical analysis. Although the efficiency of the inelastic Raman-Scattering process is very low, it can be enhanced for molecules adsorbed at noble metal surfaces. This Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) gained a lot of interest in the last decades since the sensitivity of the detection is vastly increased. The major reason for this is the enhanced local electric field of the light wave at tips or grooves of the metal surface. These local light fields can rise even further when a plasmonic resonance is excited. Here we report on the increase of SERS-signals from molecules attached to gold disc arrays where near field enhancement and resonant far field enhancement work hand in hand.

The investigated structures consist of chains of 60nm high gold discs with a diameter of 65nm. The centre-to-centre distance of the nearest neighbour discs within the same chain is 125nm resulting in a gap of ca. 60nm between neighbouring discs. The period of the chains was varied in 20nm steps ranging from 420nm to 520nm (Fig.1). These disc arrays were fabricated on glass substrates applying electron beam lithography, gold evaporation (including a previously deposited 5nm Cr layer for better adhesion) and a final lift-off process.

When an incident light wave polarised along the chains is simulated with the finite element software COMSOL a clear enhancement of the local electric

field between the neighbouring discs of the same chain is observed – the so called “Hot spots” form.



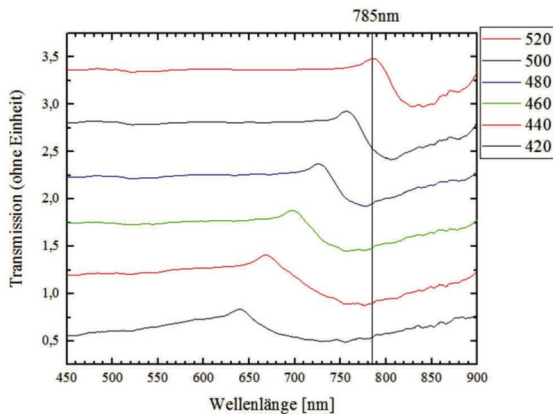
**Fig. 1:** SEM-image of an investigated structure showing the periodic arrangement of chains of gold discs on glass.

These are especially pronounced when a plasmon grating resonance occurs: When the incident wavelength roughly matches the period between the chains ( $\lambda = n \cdot a$ , where  $n$  is the refractive index surrounding the discs), the scattering fields from the discs of the neighbouring chain arrive in-phase with the primary incident light wave. In this way the electric field driving the electron oscillation in the discs is enhanced leading to an increased near field as well as enhanced scattering and absorption (see inset of Fig. 1). In a transmission measurement the plasmon grating resonance therefore appears as a dip on the long wavelength side of the local single particle resonance of the discs. Varying the period  $a$  between the chains from 420nm to 520nm allows to tune the wavelength of the plasmonic grating resonance from about 740nm to 830nm (Fig. 2).

The increased field enhancement due to the plasmonic grating resonance is of special interest for SERS measurements and the impact of this field enhancement on the Raman-Spectra of 4-methylbenzenethiol (4-MBT) was therefore investigated. Due

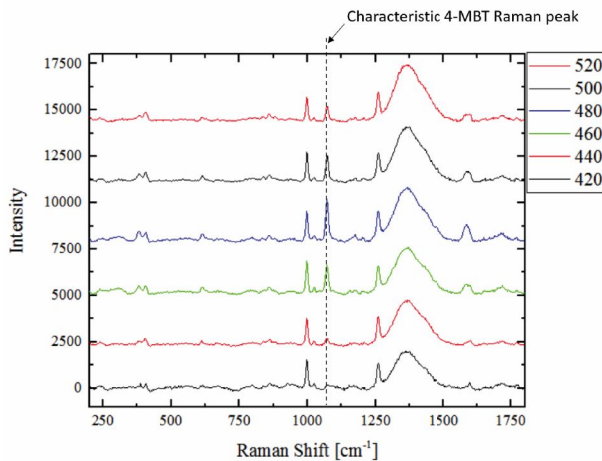


to the thiol group the 4-MBT-molecules bind directly to the gold discs and form a self assembled mono-layer.



**Fig. 2:** Shift of plasmonic grating resonance with period between the chains. For a period of around 460 to 480nm the plasmonic grating resonance appears at the Raman excitation laser wavelength of 785nm.

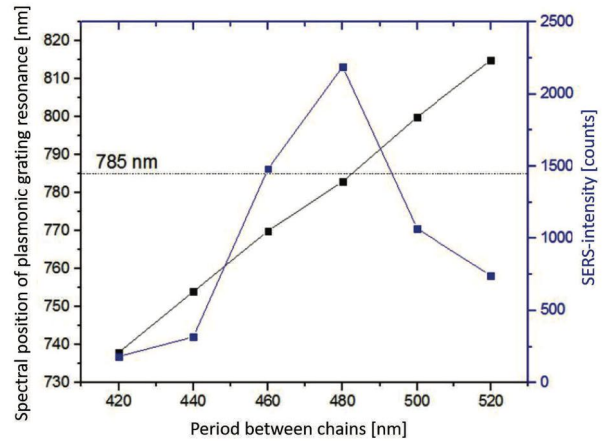
Prior experiments already showed that the SERS-intensity strongly depends on the polarisation of the incident laser. The near field enhancement between the neighbouring discs of the same chain as well as the far field enhancement between the chains only works for light polarisation along the chains. This already proved that the SERS signal mainly stems from the described hot spots between the discs. Furthermore the SERS intensity of the characteristic 4-MBT peak at  $1070\text{cm}^{-1}$  also varies with the period between the chains (Fig. 3). It becomes maximum when the period is about 480nm and decreases for smaller and larger periods.



**Fig.3:** Impact of chain period on SERS measurements. The intensity of the 4-MBT SERS-peak at  $1070\text{cm}^{-1}$  varies with chain periodicity

An interesting comparison of the chain period with the spectral position of the plasmonic grating resonance (black scale) and the SERS-intensity of the

$1070\text{cm}^{-1}$  (blue scale) is shown in Fig.4. When the plasmonic grating resonance (black curve) appears at the Raman excitation laser wavelength of 785nm the SERS-signal (blue curve) becomes maximum. This is the case for a period of 480nm. This observation is in agreement with the expected maximum field enhancement between neighbouring discs due to the plasmonic grating resonance.



**Fig. 4:** Comparison of the dependence of the plasmonic grating resonance and the SERS intensity on the chain period. The maximum SERS signal is obtained when the grating resonance occurs at the Raman laser wavelength of 785nm for a 480nm period.

However the maximum SERS intensity enhancement might not have been reached yet. Finite element simulations have shown that the local field enhancement is very sensitive to the exact period and a 10nm deviation will already have a decisive impact on it. Performing a finer tuning of the chain period with step sizes of 10nm or 5nm might therefore results in a further increase of the observable SERS signal.

These results demonstrate that the field enhancement in nanostructured substrates can be engineered effectively by combining near field superposition and far field interference effects paving the way to the development of efficient SERS substrates in the future.

**This research was financed by EFRE-funds from the Project “Innovationsfortführung in den Bereichen Photovoltaik und Photonik am ZIK SiLi-nano” within the program “Wissenschaft” of the “Ministerium für Wirtschaft, Wissenschaft und Digitalisierung” of Sachsen-Anhalt.**

# Elektrisch induzierte magnetische Anisotropie an ultradünnen epitaktischen Eischichten

Mirko Ribow<sup>1</sup>, Liane Brandt<sup>1</sup>, Georg Woltersdorf<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06120 Halle

**Aus ultradünnen epitaktischen Au/MgO/Fe-Tunnelbarrieren werden Kondensatorstrukturen prozessiert. An diesen wird durch Messung des magnetooptischen Kerreffekts (MOKE) die elektrisch induzierte magnetischen Oberflächenanisotropie (VCMA) als Funktion von magnetischer Schichtdicke und Frequenz gemessen.**

Eisen-Keilproben mit kontinuierlich variierender Filmdicke von 0 nm bis 1 nm wurden mittels thermischen- und e-beam Verdampfen in einer Molekularstrahlepitaxie (MBE) Kammer hergestellt. Der typische Schichtaufbau ist wie folgt: MgO(001) / 10 MgO / 10 Cr / 20 Au / 0-1 Fe / 10 MgO / 32 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zahlen in nm). Dicke und Qualität der Fe Keilschicht wurde mittels Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) überwacht. RHEED-Oszillationen und Beugungsbild lassen auf gutes epitaktisches Wachstum schließen.

Die Probe wurde durch Lithographiestritte strukturiert. Top-Elektroden aus 5 nm Au erlauben es gleichzeitig MOKE-Signale zu messen und ein elektrisches Feld an die Tunnelbarriere und damit die Oberflächen der Fe-Schicht anzulegen (vgl. Abb.1). Die Strukturierung der Proben erfolgt hierbei mit Hilfe der Ar-Ionen Trockenätzanlage im IZM. Die Überprüfung der Proben mittels Licht- und Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) zeigt sauber geätzte Strukturen frei von Redeposition. Legt man nun ein elektrisches Feld an die Fe/MgO Grenzschicht an, werden in den ersten 1-2 Atomlagen Fe Ladungsträger induziert [1,2]. Folglich erwartet man eine Modifikation von  $K_V^+$  (bzw.  $M_{eff}$ ). Um die E-Feld induzierten Effekte quantifizieren zu können, wurde im Experiment die Abhängigkeit der Änderung der statischen polaren Kerr Elliptizität  $\Delta\eta$  von einem elektri-

schem Feld, für verschiedene Filmdicken, gemessen. Der Schichtaufbau der Proben ist in Abb. 1 gezeigt.

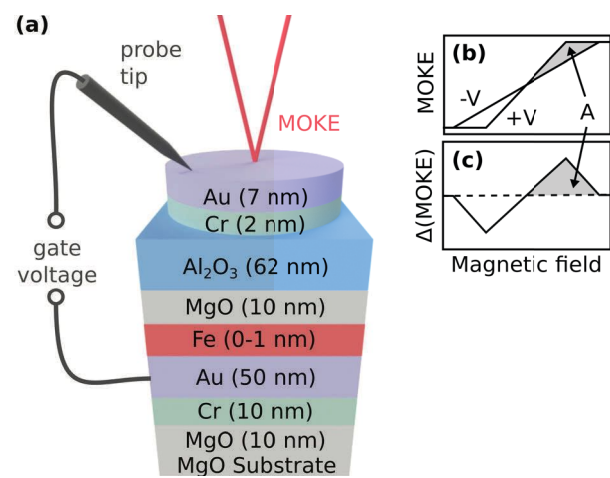


Abb. 1: (a) Experimenteller Aufbau. Die Kondensatorstrukturen werden aus dem Schichtstapel per Trockenätzen präpariert. (b) Messprinzip.

Im Experiment wird entweder statisch (Abb. 2a) oder mittels Lock-in-Verstärkung (siehe Abb.3) gemessen, wobei die Änderung der Kerr-Elliptizität  $\Delta\eta$  bei Modulation des elektrischen Feldes zwischen 0 V und 10 V variiert wird. Das externe Magnetfeld wird entlang der Probennormalen durchgeführt, siehe Abb. 1.

Die Arbeit, die man beim Magnetisieren entlang der Probennormalen verrichtet, ist gegeben durch:

$$K_{eff} = -\mu_0 \frac{M_S}{\eta_S} \int_0^{\eta_S} H(\eta) d\eta$$

Unter der Bedingung, dass sich  $\eta_S$  nicht mit der Spannung ändert, kann man für die Differenz in der Magnetisierungsarbeit und ohne angelegtes elektrisches Feld schreiben:

$$\Delta K_{eff} = -\frac{\mu_0 M_S}{\eta_S} \int_0^{\eta_S} (H^+ - H^-) d\eta$$

Somit lässt sich die spannungsabhängige Änderung der Magnetisierungsarbeit  $\Delta K_{\text{eff}}$  quantitativ bestimmen.

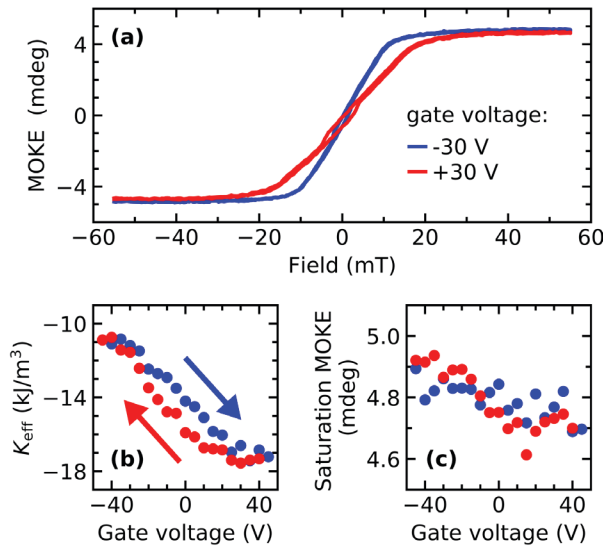


Abb. 2: (a) E-Feld induzierte Änderung der Magnetisierungskurve für eine 0.4 nm dicke Fe-Schicht. (b) Änderung der Magnetisierungsarbeit als Funktion der Gate-Spannung. (c) MOKE –Effekt als Funktion der Gate-Spannung.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Änderung der Magnetisierungsarbeit und der Änderung der Oberflächenanisotropie. Will man das Ummagnetisierungsverhalten eines ultradünnen Fe Filmes, mit magnetisch leichter Achse in der Ebene, beschreiben, reicht es aus einen uniaxialen Oberflächenbeitrag  $K_{\text{U}}^{\perp}$  und die Formanisotropie zu berücksichtigen. Somit kann man schreiben:

$$K_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 - K_{\text{U}}^{\perp}$$

Eine Änderung der Magnetisierungsarbeit entspricht also direkt einer Änderung der uniaxialen Anisotropiekonstante:  $\Delta K_{\text{eff}} = \Delta K_{\text{U}}^{\perp}$ .

Der VCMA Koeffizient  $\xi$  beschreibt die Effizienz mit der sich die magnetische Anisotropie beim Anlegen der Gate-Spannung ändert. In Abb.3c wurde dies als Funktion der Fe-Dicke untersucht. Überraschenderweise gibt es eine deutliche Abweichung von der Erwartung aus dem Neél-Modell, die vermutlich durch partielle Abschirmung des E-Felds durch Au-Atome an der Oberfläche des Fe-Films erklärt werden kann.

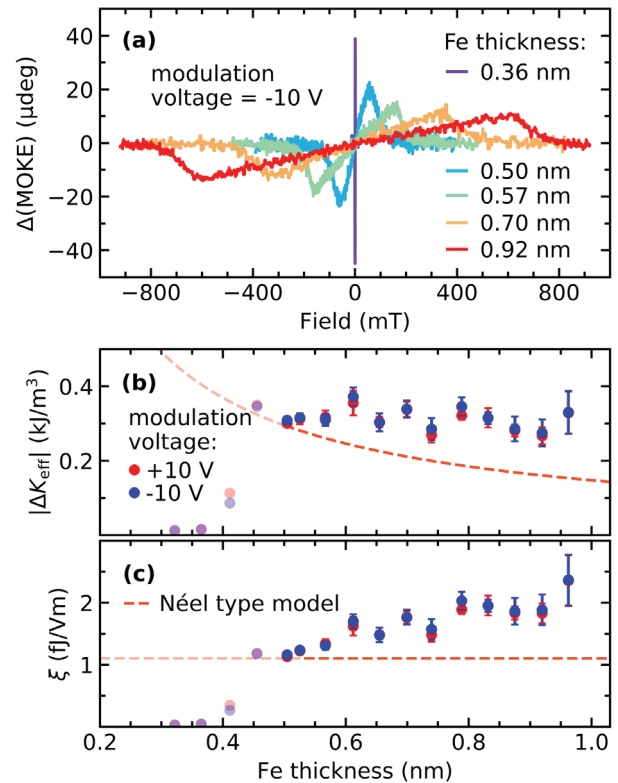


Abb. 3: Dickenabhängige spannungsinduzierte Änderung (a) der Magnetisierungskurven (b) Magnetisierungsarbeit und (c) des VCMA-Koeffizienten.

Darüber hinaus wurde der VCMA-Effekt als Funktion der Frequenz der angelegten elektrischen Spannung gemessen. So konnten die Zeitskalen der verschiedenen VCMA-Beiträge identifiziert werden:  $f > 500$  Hz (elektronischer VCMA),  $2. f < 30$  Hz (Beitrag von Ionen-Transport/Elektrochemie) und  $f < 1$  Hz (Charge Trapping im Dielektrikum).

[1] Tsujikawa: Phys. Rev. Lett. 102, 247203 (2009)

[2]: Nakmura: Phys. Rev. Lett. 102, 187201 (2009)

**Die Untersuchungen wurden als Teil des Projektes „Electric Control of Magnetization Dynamics“ durchgeführt. Diese wird durch den Europäischen Forschungsrat (ERC) im Rahmen von ERC starting grant no. 280048 gefördert.**

**Relevante Veröffentlichungen 2018 im Rahmen des Projekts/der Zusammenarbeit:**

M. Ribow, L. Brandt, and G. Woltersdorf, eingereicht bei Phys. Rev. Lett. (2017)



## Addressing the conflicts between gas sorption and crystallographic porosities of cadmium–imidazolate frameworks

Ahmed G. Attallah<sup>1</sup>, Suwendu S. Mondal<sup>2</sup>, Hans-Jürgen Holdt<sup>2</sup>, Reinhard Krause-Rehberg<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle

<sup>2</sup> Institut für Chemie, Anorganische Chemie, Universität Potsdam, Karl-Liebknecht-Strasse 24–25 14476 Potsdam.

**Characterization of porous materials is one research topic of the positron annihilation lifetime technique. By using positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), determination of the pore size and pore size distribution are performed. We cooperate with many researchers in the field of porous materials, who prepare materials with very interesting characteristics. As a result of our collaboration with the group of Prof. Holdt, Potsdam University, we are characterizing very interesting materials: Metal-Organic-Frameworks (MOFs) which are used in different applications. We studied different members of this material class but only one example is discussed in this report.**

MOFs have been studied extensively during the past two decades due to structure-orientated applications, such as gas storage and separation, luminescence, catalysis, sensing, and drug release [1–3]. However, the predicted surface area estimated by crystallographic measurements is mismatched with the experimentally measured surface area from porosity for many MOFs [4]. The underestimation of the expected textural properties was ascribed to many processes like interpenetration, pore collapse, and incomplete guest removal.

The explanation of such a failure requires a method of porosimetry valid for open and collapsed (closed) pores and defects. PXRD can be used to study the purity of MOFs but it is not suitable for disorder or defect detection. On the other hand, gas sorption is well suited for accessible internal surface area analysis but it has mass transfer limitations and it cannot probe closed pores [2]. By correlating the o-Ps (parallel spins of positron and electron) lifetime to the pore size (diameter) using the extended Tao-Eldrup model [5], PALS can be used as a tool of porosimetry of open and buried pores and can be used for in-situ measurements at different temperatures and pressures. Additionally, it is suitable for tracing the material changes due to

pore blocking, pore-surface densification, pore collapse, and defects in the porous building blocks. Therefore, PALS is used to figure out the reasons for the discrepancies between PXRD and sorption methods. IFP-6 (IFP=imidazolate framework Potsdam) is used as an example to reconcile these discrepancies.

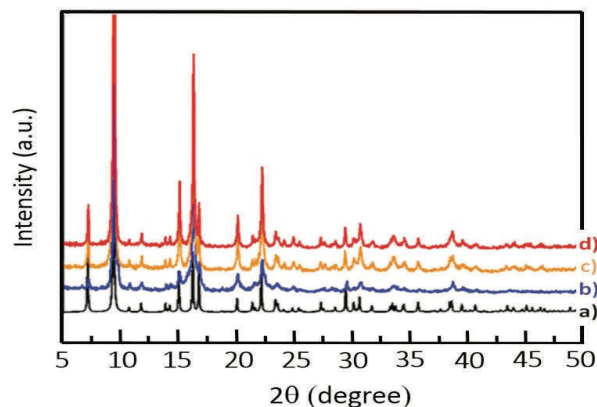
It was expected that gas uptake of IFP-6 should be comparable or higher than gas uptake of IFP-1 because of its larger pore aperture and void volume. Surprisingly, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> cannot be adsorbed by IFP-6 at various temperatures and 1 bar (table 1), although the kinetic diameter of the gases is smaller than the effective pore window size (0.52 nm). Compared with IFP-1, a low amount of CO<sub>2</sub> adsorbed by IFP-6 and a broad desorption hysteresis were observed (table 1). IFP-6 maintained crystallinity after high-pressure gas uptake (fig. 1), whereas at least part of the IFP-6 framework broke down during the activation process to create an instability of the surface. Fractions, which turn amorphous, are not detectable by PXRD. It was assumed that a partial deterioration of the material and closing of the 1D-channel pores was produced. Thus, the diffusion of gas molecules at atmospheric pressure is restricted whereas at elevated pressure, gas molecules are compelled to diffuse into the pores.

x

Table 1: Gas sorption data (in cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) of IFP-6 in comparison with IFP-1

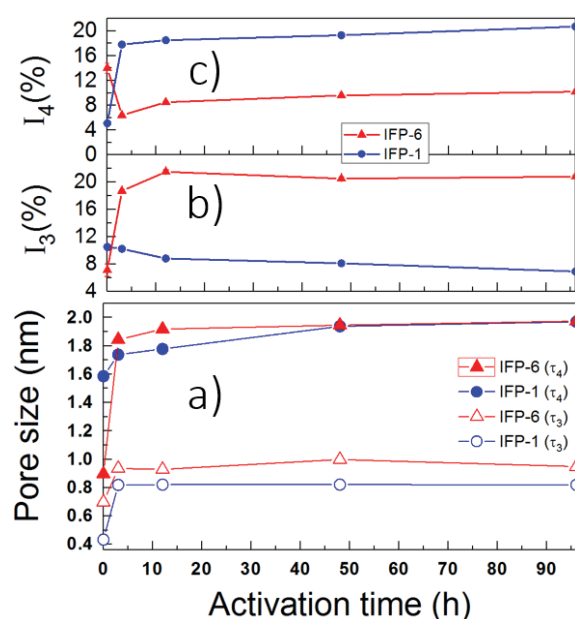
	IFP-6	IFP-1
Pore diameter (nm)	0.52	0.42
N <sub>2</sub> (77K)	0	224.6
CO <sub>2</sub> (298K)	22.4	48
CO <sub>2</sub> (273K)	39.4	156.9
CO <sub>2</sub> (195K)	51.7	-
CH <sub>4</sub> (273K)	4.2	21.4
H <sub>2</sub> (77K)	1.1	168.1

The PALS method can provide evidence for the presence of inner pores in solvent-free IFP-6, although the pores probably are blocked by amorphous phases. The effect of activation on the



**Fig. 1:** PXRD patterns of IFP-6: a) simulated, b) as-synthesized, c) activated, d) after gas uptake of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

pore sizes is shown in fig. 2.a. The determined pore size of IFP-6 from  $\tau_3$  has a constant value after solvent removal. From the CO<sub>2</sub> adsorption isotherm at 273 K for IF P-6, the pore size was distributed from 0.4 to 1.0 nm by using nonlocal (NL) DFT with a relative maximum at about 0.98 nm. This maximum value is comparable to a small pore diameter (~0.95 nm) from PALS and the value is also close to that of a small pore (1.25 nm) obtained from the X-ray structure. Additionally, PALS shows a large pore of 1.95 nm in diameter. This value fits with pores (2.04 nm) obtained from the X-ray structure of IFP-6. Moreover, the pore size behaviour of IFP-6 is similar to that of IFP-1. Regarding the intensities (which reflect the pore concentration);  $I_3$  (in the small pores, fig. 2.b) of sample IFP-6 increases with the activation time reaching a stable stage at 12 h of activation while it reduces IFP-1 from ~11 % till 8 % at 12 h of activation and afterwards, it shows nearly equal values.  $I_4$  (inside the large pores, fig. 2.c) of IFP-6 has its highest value for the as-received sample and it decreases with the activation time until 12 h of activation, with a minimum at 3 h of activation, then it becomes constant. While the intensity of IFP-1,  $I_4$ , is increasing due to the activation and it is nearly constant starting from 3 h of activation (fig. 2.c); this may be



**Fig. 2:** a) Spherical pore sizes of IFP-6 and -1, b) o-Ps intensity in small pores, and c) o-Ps intensity in large pores annealed at 473 K as functions of annealing time.

understood as a nearly complete cleaning of sample IFP-1 after only 3 h of activation. From the intensity behaviour of IFP-6 of the large pores (defect), the intensity decrease means the disappearance of some pores (defects) after activation due to their filling by some linkers or collapse due to their densification. Such a densification would result in the blocking of the remaining small pores due to the activation. This means that at atmospheric pressure, gas molecules could probably not diffuse due to blockage by the amorphous phase, created after solvent removal, explaining the underperformance of IFP-6.

- [1] Jinhee Park et al., J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 20110.
- [2] H.-C. Zhou and S. Kitagawa, Chem. Soc. Rev., (2014) 5415.
- [3] K. S. Walton and R. Q. Snurr, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 8552.
- [4] J. Hafizovic et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 3612.
- [5] T. Goworek et al., Chem. Phys. Lett., 272 (1997) 91.

**Relevant publication in 2016:**

- Suvendu Sekhar Mondal et al., Chem. -A Eur. J., 22 (2016) 6905.

## Optimierung der plasmagestützten chemischen Gasphasenabscheidung von SiN<sub>x</sub>:H-Schichten zur Oberflächenpassivierung von kristallinen Silizium-Solarzellen

Jens Hirsch<sup>1,2</sup>, Sahar Jafari<sup>1,2</sup>, Dominik Lausch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, Otto-Eißfeldt-Straße 12, 06120 Halle (Saale)

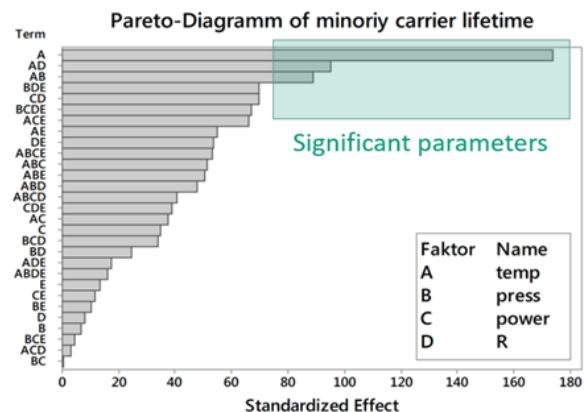
<sup>2</sup>Hochschule Anhalt, Fachbereich EMW, Bernburger Straße 55, 06366 Köthen

Die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. plasma enhanced chemical vapour deposition, kurz PECVD) von wasserstoffgehärtetem amorphem Siliziumnitrid (a-SiN<sub>x</sub>:H) ist der Industriestandard für die Oberflächenpassivierung von c-Si-Solarzellen bei einer niedrigeren Depositionstemperatur von ca. 400 °C. Als Prozessgase werden diesbezüglich üblicherweise SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> als Verdünnungsgas verwendet [1,2].

Um die Oberflächenpassivierungsqualität dieser a-SiN<sub>x</sub>:H-Schichten zu optimieren wurden im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung und Auswertung die Effektstärken von ausgewählten Depositionsparametern im Hinblick auf die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten bestimmt. Die untersuchten Prozessvariablen sind die Plasmaleistung, der Prozessdruck, die Substrattemperatur, der Gesamtfluss und das Verhältnis der Prozessgase, bestehend aus NH<sub>3</sub> und SiH<sub>4</sub>. Als Referenzprobe dient eine 250 µm ausgedehnte, p-Typ, <100>-orientierte, planare Floatzone-Probe mit einem spezifischen Widerstand von 1,7-2,0 Ωcm. Ferner wurden die a-SiN<sub>x</sub>:H-Schichten zur Evaluierung deren thermischen Stabilität einem Feuerungsprozess bei 800 °C für 10 Sekunden ausgesetzt. Der Feuerungsprozess wurde bei Partnern aus der Industrie in einem industriellen RTP-Ofen durchgeführt. Nach dieser thermischen Aktivierung wurden gemäß der zuvor diskutierten statistischen Versuchsplanung die Effektstärken der PECVD-Parameter bezüglich der effektiven Ladungsträger-Lebensdauer bestimmt. Abbildung 1 zeigt ausgewählte Ergebnisse dieser Untersuchungen in Form eines sogenannten Pareto-Diagramms.

Die Abbildung zeigt, dass die Prozesstemperatur (Term A) eine signifikante Effektstärke bezüglich

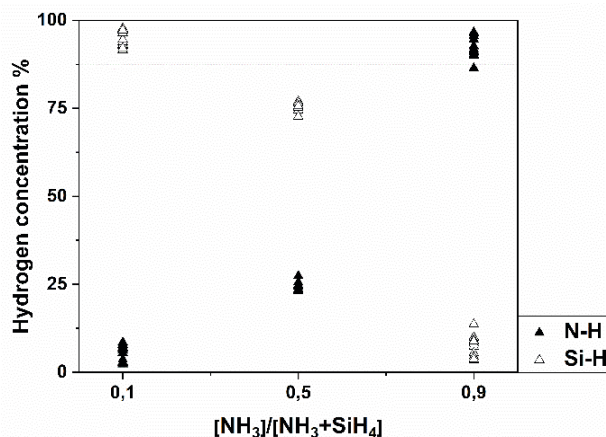
der effektiven Ladungsträgerlebensdauer aufweist. Ferner zeigt das Diagramm ebenfalls, dass eine signifikante Interaktion der PECVD-Parameter Temperatur und des [NH<sub>3</sub>]/[NH<sub>3</sub>+SiH<sub>4</sub>]-Verhältnisses (TERM A+D) vorliegt. Im Gegensatz dazu zeigt die Versuchsauswertung dass die Parameter Prozessdruck (Term B) und die eingekoppelte Leistung (Term C) als nicht signifikant betrachtet werden können. Folgerichtig beschränkt sich die fortführende Optimierung der SiN<sub>x</sub>:H-Schichten auf die signifikanten Parameter der Prozesstemperatur und des [NH<sub>3</sub>]/[NH<sub>3</sub>+SiH<sub>4</sub>]-Verhältnisses.



**Abb. 1:** Effektstärke ausgewählter PECVD-Parameter auf die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer von kristallinem Silizium. Signifikante Parameter sind die Prozesstemperatur sowie eine Interaktion aus Prozesstemperatur und des [NH<sub>3</sub>]/[NH<sub>3</sub>+SiH<sub>4</sub>]-Verhältnisses.

Diesbezüglich zeigt die Abbildung 2 exemplarisch durch FTIR-Messungen festgestellte Wasserstoffkonzentration in Form von N-H und Si-H Bindungen in PECVD deponierten SiN<sub>x</sub>:H-Schichten als

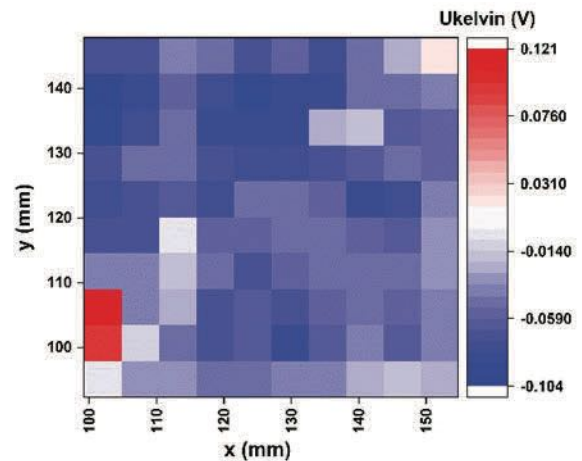
Funktion des  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_3+\text{SiH}_4]$ -Verhältnisses. Dabei kann eine Proportionalität der N-H-Bindungen bzw. eine umgekehrte Proportionalität der Si-H-Bindungen bezüglich des  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_3+\text{SiH}_4]$ -Verhältnisses festgestellt werden. Diese Erkenntnisse können in nachfolgenden Untersuchungen für eine gezielte Wasserstoffpassivierung von sogenannten ungesättigten Bindungen an einer Silizium-Grenzfläche genutzt werden.



**Abb. 2:** Wasserstoffkonzentration in PECVD deponierten  $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten als Funktion des  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_3+\text{SiH}_4]$ -Verhältnisses.

Zusätzlich erfolgte zur weiteren Optimierung von  $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten eine sogenannte Kelvin-Sonden-Messung zur Bestimmung von fixierten Ladungen in der deponierten Schicht. Diese fixierten Ladungen sind die Voraussetzung für eine qualitativ hochwertige Feldeffekt-Passivierung einer Solarzelle, da diese in der Lage sind, Minoritäten gemäß des Coulombschen-Gesetzes von der Rekombinationsaktiven Oberfläche abzuhalten. Die Abbildung 3 zeigt solch eine Kelvin-Sonden-Messung in Form einer ortsaufgelösten Potentialdifferenz, hervorgerufen durch eine deponierte und thermisch aktivierte  $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Die Abbildung zeigt, dass überwiegend negative fixierte Ladungen in der  $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht fixiert sind, wodurch bei einer Solarzelle Elektronen, welche als Minoritäten vorliegen, von einer Rekombination an der Si-SiN-Grenzfläche abgehalten werden. Durch diesen Umstand kann bei einer industriellen Solarzelle die Oberflächen-

rekombinationsgeschwindigkeit der Minoritäten verringert werden, was letztendlich zu einem verbesserten Wirkungsgrad führt. Daher sind diesbezüglich weitere Projekte, zwecks Optimierung der Qualität von Oberflächenpassivierungen geplant.



**Abb. 3:** Ortsaufgelöste Potentialdifferenz einer deponierten  $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht durch fixierte Ladungen gemessen durch eine Kelvin-Sonde.

[1] A. Aberle, Solar Energy Materials and Solar Cells, 65 (2001) 239.

[2] K.A. Münzer, Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2009), 1558.

**Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BMBF-Projektes StrukturSolar (Förderkennzeichen 03SF0417B) durchgeführt. Partner sind die Hochschule Anhalt, das Fraunhofer CSP und die Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.**



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

Vadim G. Talalaev<sup>1</sup>, Bodo Fuhrmann<sup>2</sup>, Peter Werner<sup>1</sup>, Jens W. Tomm<sup>3</sup>, and Hartmut S. Leipner<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, 06120 Halle

<sup>2</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06120 Halle

<sup>3</sup>Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, 12489 Berlin

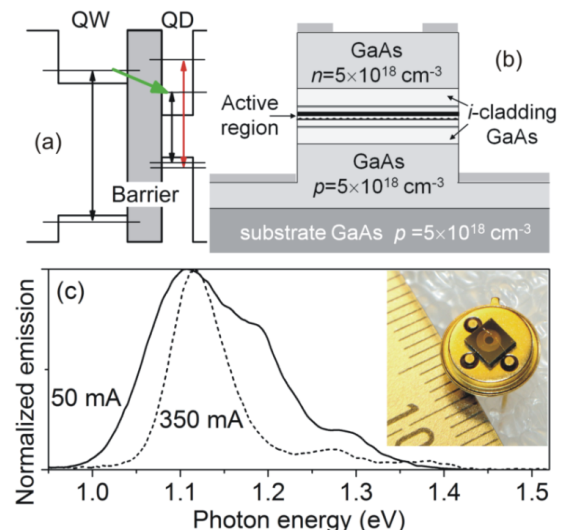
Die *ex post* Manipulation von  $\sim 1.1 \mu\text{m}$  emittierenden InGaAs/GaAs-basierten Quantenpunkten (QDs) und Quantentopf (QW) Tunnelinjektion-Licht-emittierender Bauelemente wird experimentell demonstriert. Die Bauelemente wurden bei erhöhten Strömen betrieben bis irreversible Veränderungen beobachtet 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.

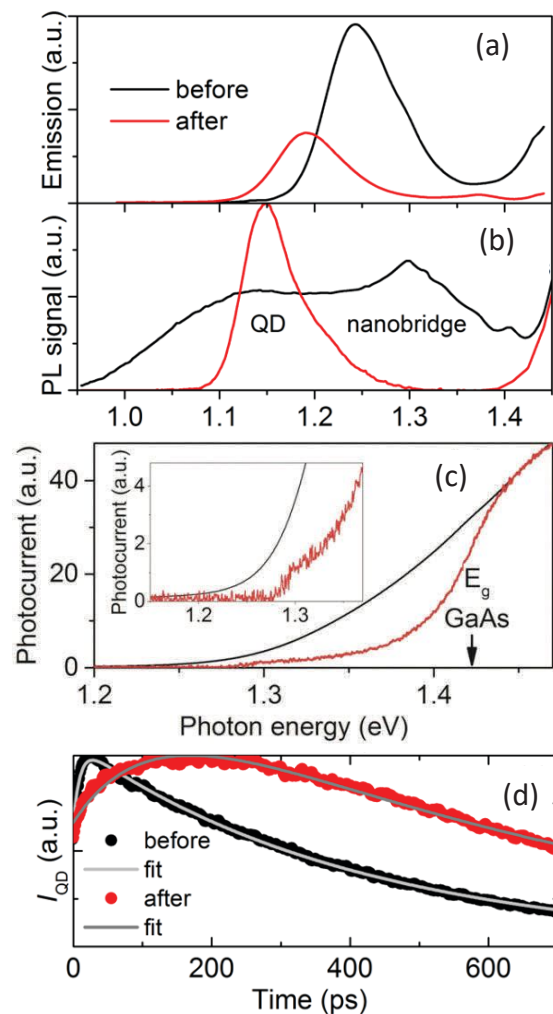


**Fig. 1:** (a) Schematic of the tunnel injection structure. The green arrow indicates the tunnel transition. (b) Epitaxial and mesa structures of the light emitter. (c) Device emission (EL) spectra at ambient temperature

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

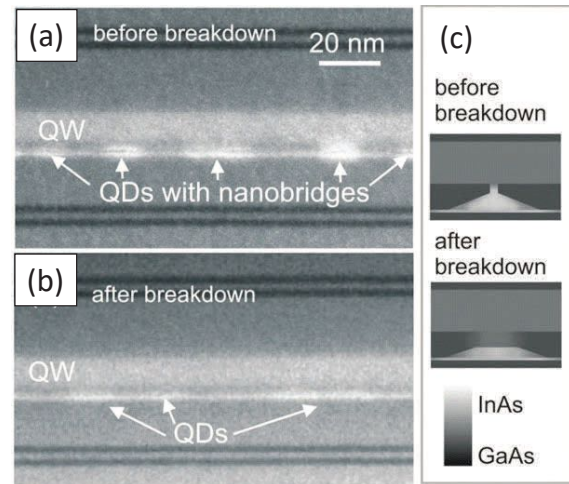
The tunneling process, representing a key functionality of tunnel injection light emitting devices, is substantially affected by thermal breakdown of nanobridges in this type of structures. A restoration (increase) of the tunnel barriers is observed. In these QD-QW structures this is due to a In-depletion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



## Clustern von Versetzungen während des Blockgießens von Silicium

D. Oriwol<sup>1,2</sup>, L. Sylla<sup>1</sup>, A. Krause<sup>3</sup>, M. Trempa<sup>3</sup>, P. Werner<sup>4</sup>, H. S. Leipner<sup>2</sup>

<sup>1</sup>SolarWorld Innovations GmbH, 09599 Freiberg

<sup>2</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle

<sup>3</sup>Fraunhofer Institut für integrierte Systeme und Bauelementetechnologie, 91058 Erlangen

<sup>4</sup>Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle

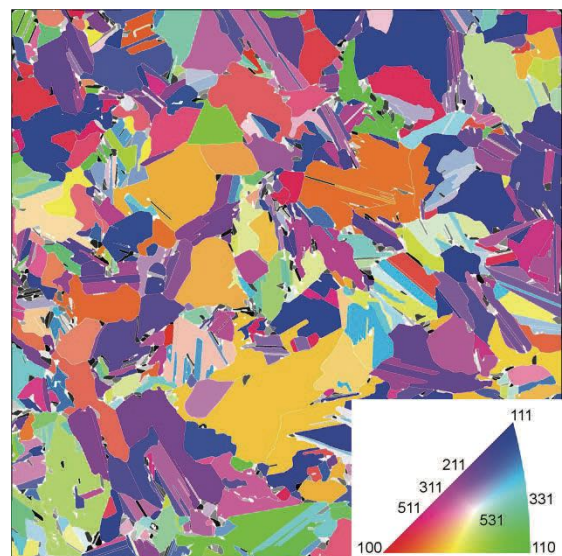
**Versetzungen und Versetzungscluster in Blockguss-Silicium wurden phänomenologisch mit automatisierten Methoden zur Waferinspektion und Solarzellenfertigung untersucht. Die texturierte Oberfläche und das Infrarottransmissionsbild liefern Informationen zur Entwicklung der Versetzungsverteilung während der Kristallisation. Versetzungen lagern sich zu Clustern zusammen, die sich mit zunehmender Ingothöhe ausbreiten. Es wird zwischen leichten und dichten Clustern unterschieden, die eine klare Abhängigkeit von der Kornorientierung in Wachstumsrichtung zeigen.**

Versetzungen zeigen sich besonders schädlich für den Wirkungsgrad von Solarzellen. Eine genaue Kenntnis des Bildungsmechanismus, der Dynamik und der Wechselwirkung mit Verunreinigungen ist daher für eine weitere Verbesserung des Materials unerlässlich. In vorangegangenen Untersuchungen wurde die Entwicklung verschiedener Typen von Versetzungsclustern mittels Röntgentopographie untersucht [1]. Es lässt sich die wachsende Verkipfung der Körner mit der Bildung und Ausbreitung von Versetzungsclustern in Verbindung bringen. Diese lassen sich in leichte und dichte Versetzungscluster nach der lokalen Versetzungsdichte und ihren Einfluss auf den Wirkungsgrad einteilen.

Die Kornorientierungen und deren Entwicklung mit der Höhe des Wafers im Ingot wurden mittels Röntgenbeugung in einer Bragg–Bretano-Geometrie ermittelt. Darüber hinaus kann mit einem sogenannten Laue-Scanner (am Fraunhofer Center für Halbleitermaterialien Freiberg) die gesamten Orientierungsinformationen jedes Kornes im multikristallinen Wafer aufgenommen werden. Ein

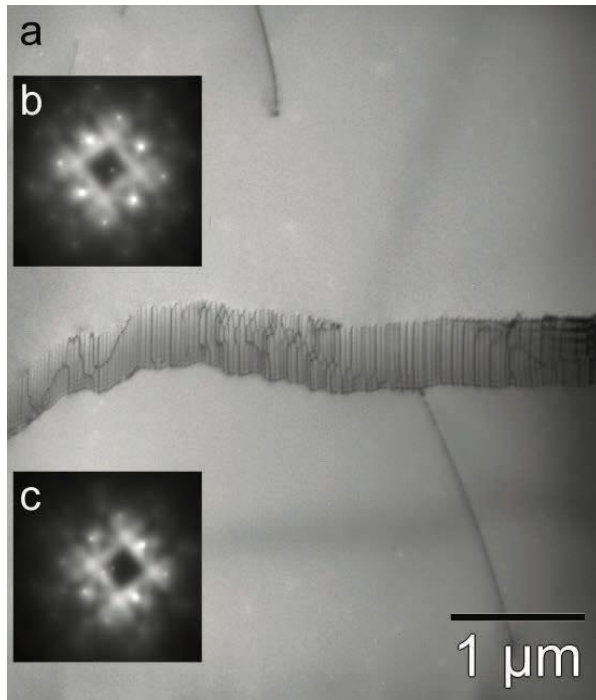
typisches Bild der Orientierungsverteilung zeigt Abb. 1. Die so gewonnenen Kornorientierungen wurden als Funktion der Höhe im Ingot mit der inhomogenen Verteilung der Versetzungscluster, die über Ätzbilder gewonnen wurden, in Beziehung gesetzt.

Zusätzliche Untersuchungen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur strukturellen Charakterisierung der Versetzungscluster angestellt. Diese bestätigen die früher mittels Weißstrahl-Röntgentopographie am Synchrotron ANKA gewonnenen Informationen [1]. Die Versetzungscluster stellen ein Netzwerk von Kleinwinkelkorn Grenzen dar, die als Ergebnis der Umordnung der während des Wachstums direkt an der Phasengrenze generierten Versetzungen gebildet werden.



**Abb. 1:** Kornorientierungen in multikristallinem Silicium. Die Farbkodierung zeigt die stereographische Projektion.

Die TEM-Untersuchungen wurden mit einem JEOL JEM 4000 FX bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt. Das Bild einer Kleinwinkelkorngrenze zeigt Abb. 2.



**Abb. 2:** TEM-Beugungskontrastbild einer Versetzungsaufreihung, die eine Kleinwinkelkorngrenze bildet (a). Die Beugungsbilder oberhalb und unterhalb dieser Grenze (b, c) zeigen die leichte Verkipfung in der Kristallorientierung.

Aus den Untersuchungen kann Folgendes abgeleitet werden: Die Versetzungen bilden sich während des Kristallwachstums hauptsächlich an Großwinkelkorngrenzen in der Nähe der Phasengrenze. Das kann z. B. an Spannungszentren wie Ausscheidungen oder Facetten der Korngrenze passieren. Die Versetzungen können sich aufstauen und zur Verringerung der elastischen Energie zu Subkorngrenzen (Kleinwinkelkorngrenzen) anordnen. In der Folge können Versetzungsmultiplikationsprozesse stattfinden und die lokale Versetzungsdichte wächst.

Der Unterschied zwischen leichten und dichten Versetzungsclustern lässt sich mit der Kornorientierung erklären: Alle Kornorientierungen in der Nähe der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung tendieren zur Bildung von

dichten Versetzungsclustern, während alle Orientierungen nahe der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung eher leichte Cluster bilden. Orientierungen um  $\langle 100 \rangle$  sind zu meist resistent gegen eine Versetzungsclusterung. Die Korrelation kann mit der Orientierung der Körner zu den  $\{111\}$ -Gleitebenen erklärt werden [2].

[1] D. Oriwol *et al.* *Acta Mater.* **61** (2013) 6903.

[2] D. Oriwol *et al.* *J. Cryst. Growth* **463** (2017) 1.

## Publikationen des IZM/CMAT

### Referierte Zeitschriften

- N. Yu. Arutyunov, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, V. V. Emtsev, G. A. Oganessian, V.V. Kozlovski:  
***Similarity of atomic configurations of thermally stable positron-sensitive complexes produced with 0.9-MeV electrons and 15-MeV protons in n-FZ-Si:P crystals.***  
Sol. State Phen. **242** (2016) 296.
- N. Arutyunov, V. Emtsev, R. Krause-Rehberg, M. Elsayed, G. Oganessian, V. Kozlovskii:  
***Positron annihilation lifetime in float-zone n-type silicon irradiated by fast electrons: A thermally stable vacancy defect.***  
phys. stat. sol. (c) **13** (2016) 807.
- N. Arutyunov, V. Emtsev, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, N. Abrosimov, G. Oganessian, V. Kozlovski:  
***Positron probing of open vacancy volume of phosphorus-vacancy complexes in float-zone n-type silicon irradiated by 0.9-MeV electrons and by 15-MeV protons.***  
phys. stat. sol. (c) **14** (2017) 1700120.
- N. Bergau, S. Bennewitz, F. Syrowatka, G. Hause, A. Tissier:  
***The development of type VI glandular trichomes in the cultivated tomato *Solanum lycopersicum* and a related wild species *S. habrochaites*.***  
BMC Plant Biology **15** (2016) 289. DOI 10.1186/s12870-015-0678-z
- K. Dadzis, H. Behnken, T. Bähr, D. Oriwol, L. Sylla, T. Richter:  
***Numerical simulation of stresses and dislocations in quasi-mono silicon.***  
J. Cryst. Growth **450** (2016) 14. DOI 10.1016/j.jcrysgr.2016.06.007
- M. Elsayed, R. Krause-Rehberg:  
***As-vacancy complex in Zn-diffused GaAs: Positron lifetime spectroscopy study.***  
scr. mater. **131** (2017) 72.
- C. Feneis, S. Steinbach:  
***Schädigende Wirkungen von Licht an Baudenkmalen – am Beispiel der historischen Wandteppichmalerei der Schlosskirche Wittenberg.***  
Saarbrücken: Akademiker Verlag 2016.
- E. Ghobadi, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, H. Steeb:  
***Demonstrating the influence of physical aging on the functional properties of shape-memory polymers.***  
Polymers **10** (2018) 107.
- O. Hauenstein, M. M. Rahman, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, S. Agarwal, V. Abetz, A. Greiner:  
***Biobased polycarbonate as a gas separation membrane and "breathing glass" for energy saving applications.***  
Adv. Mater. Technol. **2** (2017) 1700026. DOI 10.1002/admt.201700026
- C. Hauser, T. Richter, N. Hommonay, C. Eisenschmidt, M. Qaid, H. Deniz, D. Hesse, M. Sawicki, S. G. Ebbinghaus, G. Schmidt:  
***Yttrium iron garnet thin films with very low damping obtained by recrystallization of amorphous material.***

- Sci. Rep. **6** (2016) 052408. DOI 10.1038/srep20827
- C. Hauser, C. Eisenschmidt, T. Richter, A. Müller, H. Deniz, G. Schmidt:  
**Annealing of amorphous yttrium iron garnet thin films in argon atmosphere.**  
J. Appl. Phys. **122** (2017) 052408. DOI 10.1063/1.4999829
- E. Jarzembowski, B. Fuhrmann, H. Leipner, W. Fränzel, R. Scheer:  
**Ultrathin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with point-like back contact in experiment and simulation.**  
Thin Sol. Films **633** (2016) 61. DOI 10.1016/j.tsf.2016.11.003
- E. Jarzembowski, T. Schneider, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, W. Fränzel, R. Scheer:  
**Enhanced light management in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells by structured rear contacts.**  
OSA Technical Digest (2016) PW3B.4. DOI 10.1364/PV.2016.PW3B.4
- J. Ji, A. M. Colosimo, W. Anwand, L. A. Boatner, A. Wagner, P. S. Stepanov, T. T. Trinh, M. O. Liedke, R. Krause-Rehberg, T. E. Cowan, F. A. Selim:  
**ZnO Luminescence and scintillation studied via photoexcitation, X-ray excitation, and gamma-induced positron spectroscopy.**  
Sci. Rep. **6** (2016) 31238.
- Y.-T. Kim, J. Schilling, S. L. Schweizer, G. Sauer, R. B. Wehrspohn:  
**Au coated PS nanopillars as a highly ordered and reproducible SERS substrate.**  
Phot. Nanostruct. Fund. Appl. **25** (2017) 65. DOI 10.1016/j.photonics.2017.03.006
- W. K. Kipnusu, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, F. Kremer:  
**Glassy dynamics of polymethylphenylsiloxane in one- and two-dimensional nanometric confinement – A comparison.**  
J. Chem. Phys. **146** (2017) 203302.
- A. Krause, L. Sylla, D. Oriwol  
**Plastic deformation as an origin of dislocations in cast mono.**  
En. Proc. **92** (2016) 833. DOI 10.1016/j.egypro.2016.07.082
- M. Z. Minhas, A. Müller, F. Heyroth, H. H. Blaschek, G. Schmidt:  
**Temperature dependent giant resistance anomaly in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> nanostructures**  
Sci. Rep. **7** (2017) 5215. DOI 10.1038/s41598-017-05331-y
- S. S. Mondal, A. Bhunia, A. G. Attallah, P. R. Matthes, A. Kelling, U. Schilde, K. Mueller-Buschbaum, R. Krause-Rehberg, C. Janiak, H.-J. Holdt:  
**Study of the discrepancies between crystallographic porosity and guest access into cadmium-imidazolate frameworks and tunable luminescence properties by incorporation of lanthanides.**  
Chem. Eur. J. **22** (2016) 6905.
- S. S. Mondal, S. Dey, A. G. Attallah, A. Bhunia, A. Kelling, U. Schilde, R. Krause-Rehberg, C. Janiak, H.-J. Holdt:  
**Missing building blocks defects in a porous hydrogen-bonded amide-imidazolate network proven by positron annihilation lifetime spectroscopy.**  
Chem. Select **1** (2016) 4320.
- S. S. Mondal, S. Dey, A. G. Attallah, R. Krause-Rehberg, C. Janiak, H.-J. Holdt:  
**Insights into the pores of microwave-assisted metal-imidazolate frameworks showing enhanced gas sorption.**  
Dalton Trans. **46** (2017) 4824. DOI: 10.1039/c7dt00350a
- D. Oriwol, M. Trempa, L. Sylla, H. S. Leipner:  
**Investigation of dislocation cluster evolution during directional solidification of multicrystalline silicon.**

- J. Cryst. Growth **463** (2017) 1. DOI 10.1016/j.jcrysgro.2017.01.027
- G. Panzarasa, S. Aghion, G. Marra, A. Wagner, M. O. Liedke, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, R. Ferragut, G. Consolati:  
**Probing the impact of the initiator layer on grafted-from polymer brushes: A positron annihilation spectroscopy study.**  
Macromol. **50** (2017) 5574.
- N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, S. G. Ebbinghaus:  
**Anisotropic crystallite growth and magnetic properties of  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Mg, Cu$ ) thin films prepared by spin-coating of  $N,N$ -dimethylformamide/acetic acid-solutions.**  
Thin Solid Films **636** (2017) 573.
- T. Richter, M. Paleschke, M. Wahler, F. Heyroth, H. Deniz, D. Hesse, G. Schmidt:  
**Spin pumping and inverse spin Hall effect in ultrathin  $SrRuO_3$  films around the percolation limit.**  
Phys. Rev. B **96** (2017) 184407. DOI 10.1103/PhysRevB.96.184407
- V. Rutckaia, F. Heyroth, A. Novikov, M. Shaleev, M. Petrov, J. Schilling:  
**Quantum Dot Emission Driven by Mie Resonances in Silicon Nanostructures.**  
Nano Lett. **17** (2017) 6886. DOI 10.1021/acs.nanolett.7b03248
- N. Sardana, V. Talalaev, F. Heyroth, G. Schmidt, C. Bohley, A. Sprafke, J. Schilling:  
**Localized surface plasmon resonance in the IR regime.**  
Opt. Expr. **24** (2016) 254. DOI 10.1364/OE.24.000254
- L. Stockmeier, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, M. Zschorsch, L. Lehmann, J. Friedrich:  
**Electrically inactive dopants in heavily doped as-grown Czochralski silicon.**  
Sol. State Phen. **242** (2016) 10.
- I. Staude, J. Schilling:  
**Metamaterial-inspired silicon nanophotonics.**  
Nature Phot. **11** (2017) 274.
- A. Uedono, S. Armini, Y. Zhang, T. Kakizaki, R. Krause-Rehberg, W. Anwand, A. Wagner:  
**Surface sealing using self-assembled monolayers and its effect on metal diffusion in porous low-k dielectrics studied using monoenergetic positron beams.**  
Appl. Surf. Sci. **368** (2016) 272.
- A. Uedono, S. Armini, Y. Zhang, T. Kakizaki, R. Krause-Rehberg, W. Anwand, A. Wagner:  
**Vacancy behavior in  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  layers grown by a three-stage coevaporation process probed by monoenergetic positron beams.**  
Thin Sol. Films **603** (2016) 418. DOI 10.1016/j.tsf.2016.02.057
- H. Uhlig, G. Adouane, C. Bluhm, S. Zieger, R. Krause-Rehberg, D. Enke:  
**Positron-annihilation-lifetime-spectroscopy (PALS) for the characterization of bimodal silica-gel synthesized by pseudomorphic transformation.**  
J. Por. Mater. **23** (2016) 139.
- A. Wagner, W. Anwand, A.G. Attallah, G. Dornberg, M. Elsayed, D. Enke, A. E. M. Hussein, R. Krause-Rehberg, M. O. Liedke, K. Potzger, T. T. Trinh:  
**Positron annihilation lifetime spectroscopy at a superconducting electron accelerator.**  
J. Phys. Conf. Ser. **791** (2017) 012004.
- T. Walther, U. Straube, R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus:

***Hysteretic magnetoelectric behavior of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> composites prepared by reductive sintering and reoxidation.***

J. Mater. Chem. C **4** (2016) 4792.

O. Wid, J. Bauer, A. Müller, O. Breitenstein, S. S. Parkin, G. Schmidt:

***Investigation of non-reciprocal magnon propagation using lock-in thermography***

J. Physics D **50** (2017) 134001. DOI 10.1088/1361-6463/aa5d24

## Qualifizierungsarbeiten

M. Baumann:

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

Masterarbeit (2016)

C. Bluhm:

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

Masterarbeit (2016)

A. Dalla

***Positronen-Annihilations-Spektroskopie an photovoltaischen Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub>-Schichten.***

Dissertation (2016)

C. Ehrhardt:

***Kompositdielektrika als Energiespeicher.***

Dissertation (2016)

T. Fläschel:

***Herstellung und Charakterisierung von Superkondensatorfolien mittels Linearbeschichtung.***

Masterarbeit (2016)

S. Gutjahr:

***Thermische Leerstellen in Al-In-Legierungen.***

Bachelorarbeit (2016)

J. Hamperl:

***Vergleich verschiedener Kontaktierungsverfahren für Superkondensatoren.***

Bachelorarbeit (2016)

C. Hauser:

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

Masterarbeit (2017)

E. Hirschmann:

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

Masterarbeit (2016)



M. John:

**Untersuchung tiefenabhängiger Defektprofile mittels monoenergetischem Positronenstrahlsystem bei simultanem Ionenbeschuss.**

Dissertation (2017)

C. Kriete:

**Herstellung und Charakterisierung von Superkondensatorfolien mit Pedot:PSS-Kontaktierung.**

Masterarbeit (2017)

S. Lippold:

**Präparation und Charakterisierung von Si-Nanostrukturen für die Thermoelektrik.**

Masterarbeit (2017)

Alexej Nossula:

**Fraktionierung und Größenbestimmung der BaTiO<sub>3</sub>-Partikel zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von BTO-Kompositen.**

Bachelorarbeit (2017)

I. Smirov:

**Positronen-Untersuchungen an porösen Systemen.**

Bachelorarbeit (2016)

## Eingeladene Vorträge/Tagungsbeiträge

T. Band:

**Correlation between morphology and dielectric energy storage properties in nanocomposite polymer films.**

International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF) 2017. Darmstadt, 21.–25.08.2017.

M. Elsayed, R. Krause-Rehberg:

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

International Workshop on Positron Studies of Defects 2017 (PSD-17), Helmholtz Research Center, Dresden, 03.–08.09.2017.

M. Elsayed, R. Krause-Rehberg

**Thermische Leerstellen in stark verdünnten Al-Legierungen.**

Treffen deutscher Positronengruppen. Würzburg, 27.–28.03.2017.

H. S. Leipner:

**Materialowe slężenje a wótnowjeńske energije.**

Seminar, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 13.02.2016.

H. S. Leipner, T. Mälzer:

**Integration von elektrischen Speichern.**

Tagung Bauen neu denken. HTWK Leipzig, 10.11.2016

T. Mälzer:

***BaTiO<sub>3</sub>-Partikel-Synthesevariation – Einfluss auf Partikelmorphologie und elektrische Parameter von Nanokomposit-Kondensatorfolien.***

19. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA). Soest, 05.09.2016.

T. Mälzer:

***Nanokomposit-Kondensatoren – morphologische und dielektrische Charakterisierung.***

Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)-Frühjahrstagung 2017. Dresden, 22.03.2017.

D. Oriwol, L. Sylla, A. N. Danilewsky, H. S. Leipner:

Investigation of the structure of dislocation clusters in multicrystalline block-cast silicon.

Extended defects in semiconductors. Les Issambres, 25.09.2016.

V. G. Talalaev, J. W. Tomm, H. S. Leipner, P. Werner, B. Fuhrmann, B. V. Novikov, G. W. Cirlin:

***Manipulation der Tunnelkinetik und Charakterisierung von Tunnelinjektionsnanostrukturen.***

19. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA). Soest, 05.09.2016.

## Mitveranstalter von Tagungen

Tagung des Fachverbandes MI: Mikrosonden+Mikroskopie zur DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, 07.–11.03.2016, Regensburg. Organisatoren E. Langer, H. S. Leipner.

International Workshop on Slow Positron Beam Techniques (SLOPOS-14) 22.–27.05.2016 Matue City, Japan. Mitglied des International Advisory Committees: R. Krause-Rehberg

13<sup>th</sup> International Conference BIAMS, 05.–09.06.2016, Versailles. Mitglied des International Advisory Committees: H. S. Leipner

Extended defects in semiconductors, 25.–29.09.2016, Les Issambres. Mitglied des International Advisory Committees: H. S. Leipner

19. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik »Surface meets Light«, 05.–07.09.2016, Soest. Mitglied des wissenschaftlichen Komitees H. S. Leipner

Tagung des Fachverbandes MI: Mikrosonden+Mikroskopie zur DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, 19.–24.03.2017, Dresden, Organisatoren E. Langer, H. S. Leipner.

Treffen deutscher Positronengruppen 2017. 27.–28.03.2017, Würzburg. Mitglied des Organisationskomitees: R. Krause-Rehberg

Positron Studies of Defects (PSD-17), Dresden-Rossendorf, 03.–08.09.2017. Mitglied des International Advisory Committees: R. Krause-Rehberg