

Neue Masterarbeiten in der AG Jooß in 2022

Hallo, herzlichen willkommen!

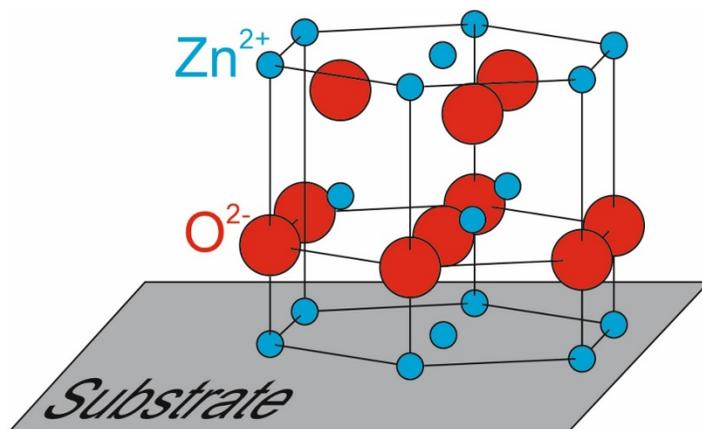
Wir freuen uns über Interesse an einer Masterarbeit in unserer Arbeitsgruppe, die bezogen sind auf grundlegende Untersuchungen zu Materialien für die erneuerbaren Energie Nutzung. Bei Interesse bitte melden bei: cjooss@gwdg.de oder joerg.hoffmann@phys.uni-goettingen.de

Wachstum und Charakterisierung von Übergangsmetall-dotierten ZnO Schichten mittels Ionenstrahlputtern

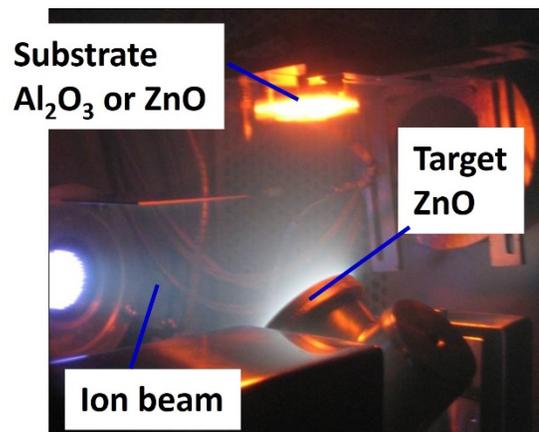
Das dotierte ZnO ist ein interessantes Katalysatormaterial für die Elektrolyse, insbesondere für die Entwicklung von Sauerstoff bei der elektrokatalytischen Spaltung von Wasser zu Sauerstoff und Wasserstoff. Für das Verständnis der katalytischen Effizienz ist es notwendig, die defektchemischen Prozesse wie die Sauerstoffleerstellenbildung in Abhängigkeit von der Dotierung zu verstehen. Solche Defekte können den Einfluss der Dotierung, z.B. auf die Leitfähigkeit, dramatisch verändern.

Untersuchungen zur Rolle von punktförmigen Defekten erfordern kristallographisch hochwertige, möglichst einkristalline Proben. Als dünne Filme kann man solche Proben durch ein epitaktisches Wachstum auf einkristallinen Substraten herstellen, wobei das Substratmaterial ähnliche Gitterkonstanten wie ZnO aufweisen muss.

In dieser Arbeit sollen einkristalline undotierte und mit 3d-Übergangsmetallen dotierte ZnO-Dünnschichten durch das epitaktische Wachstum auf einkristallinen Al_2O_3 und ZnO Substraten hergestellt werden (siehe Abbildung, links), wobei als Herstellungsmethode das Ionenstrahlputtern (siehe Abbildung, rechts) eingesetzt wird. Die so hergestellten Filme werden mittels Röntgenbeugung (XRD) strukturell und mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) bzgl. der Oberflächenstruktur charakterisiert, die chemische Analyse erfolgt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Diese grundlegenden Untersuchungen zu den Schichteigenschaften werden durch eine erste elektrochemische Charakterisierung komplettiert.



Kristallstruktur und epitaktisches Wachstum von ZnO



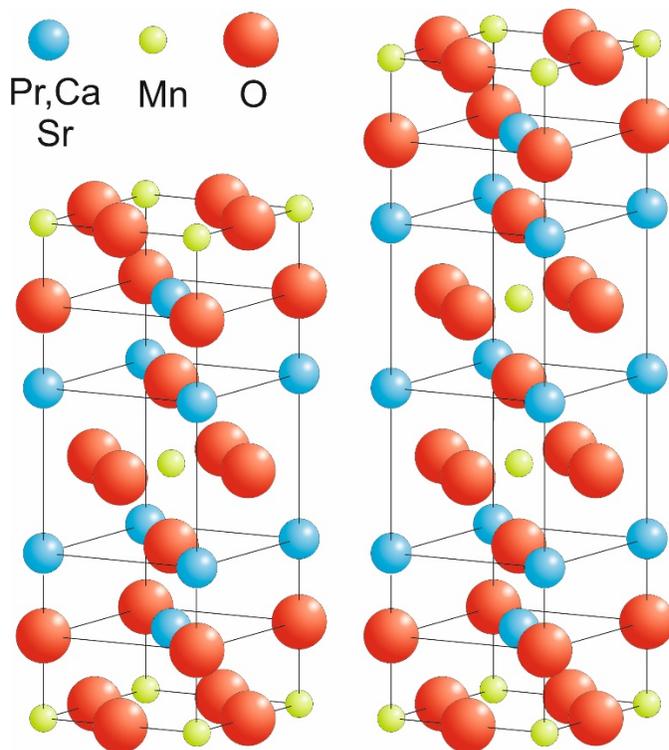
Herstellung mittels Ionenstrahlputtern

Wachstum von Ruddlesden Popper Manganat Schichten der Zusammensetzung $\text{Pr}(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

Perovskite bzw. die sich aus dieser Kristallstruktur ableitenden Ruddlesden-Popper Phasen sind aufgrund ihrer vielfältigen und ungewöhnlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften von großem Interesse. Solche Materialien weisen häufig sogenannte elektronische Phasenübergänge auf, die durch Änderungen des subtilen Wechselspiels von Ladungen, Spins, Orbitalen, Gitterverzerrungen und Kristallstruktur zu faszinierenden Effekten führen.

In dieser Arbeit soll das Ruddlesden-Popper $n=2$ Manganat $\text{Pr}(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ mit Sr-Dotierungen von $x=0..0.2$ (siehe Abbildung, rechts) untersucht werden. Dieses System zeigt beim Abkühlen bei ca. 370 K einen Phasenübergang von einer ladungsungeordneten in eine ladungsgeordnete Phase und bei 320 K einen weiteren Übergang in eine zweite ladungsgeordnete Phase. Die Ladungsordnung unterhalb von 320 K ist gleichzeitig ferroelektrisch und möglicherweise auch mit einer antiferromagnetischen Ordnung verbunden. Ein solches multi-ferroisches Verhalten tritt eher selten auf.

Dazu werden zunächst aus den Ausgangsoxiden mittels Festkörperreaktion die gewünschte Phase hergestellt und aus dem Pulver mittels Pressen und Sintern polykristalline Proben erzeugt. Die Untersuchungen zur Struktur bzw. zu den elektrischen Eigenschaften erfolgen mittels temperaturabhängiger Röntgenbeugung (XRD) und elektrischer Widerstandsmessung (mit und ohne angelegtes externes Magnetfeld). Als zweiten Schritt sollen erste Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von dünnen Schichten dieser Phase auf einkristallinen LaAlO_3 (LAO) Substraten durchgeführt werden, wobei die Dünnschichtproben mittels Ionenstrahlputtern hergestellt werden.



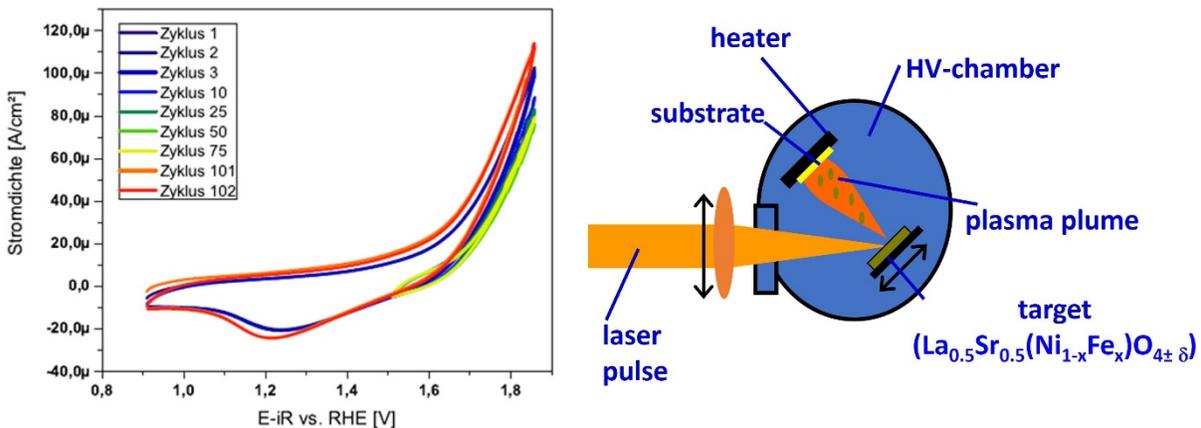
Schematische Darstellung der Kristallstruktur der Ruddlesden-Popper-Phasen mit $n=1$ (links) und $n=2$ (rechts).

Wachstum von Ruddlesden Popper Nickelat Schichten mit $n=1$ mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{4\pm\delta}$

Die elektrochemische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ist ein komplexer mehrstufiger Prozess, in dem verschiedene Zwischenprodukte gebildet werden. Dabei zeichnet sich ein effizienter Katalysator nicht nur durch eine hohe Aktivität (die chemische Umsatzrate) aus; auch die Langzeitstabilität, die Veränderungen der Aktivität mit der Einsatzdauer, ist ein wesentliches Qualitätsmerkmal. Experimentell können die Kenngrößen des Katalysators aus wiederholten Messungen der elektrochemischen Strom-Spannungskennlinien (Zyklen) bestimmt werden.

Bei der Wasserspaltung erweist sich das Materialsystem $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{4\pm\delta}$ als sehr effektiver Katalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion; dabei treten aber bemerkenswerte Unterschiede zwischen Volumenproben und dünnen Schichten auf. Erste Untersuchungen zur Aktivität an dünnen Schichten, die mittels gepulster Laserablation (PLD) hergestellt wurden, zeigen eine mit zunehmender Fe-Dotierung abnehmende Aktivität, während in Volumenproben ein Maximum der Aktivität für $x=0.4$ beobachtet wird. Zudem zeigen die Dünnschichtproben eine elektrochemische Aktivierung, d.h. die Aktivität nimmt nach mit mehrfachem Durchlaufen der elektrochemischen Strom-Spannungskurve zu (siehe Abbildung, links).

Diese Arbeit soll zum grundlegenden Verständnis der Mechanismen der Wasserspaltung beitragen. Dazu werden Dünnschichtproben mit unterschiedlichem Fe-Gehalt mittels PLD (siehe Abbildung, rechts) hergestellt, elektrochemisch vermessen und bzgl. Struktur, elektrischer Transporteigenschaften und Magnetismus charakterisiert. Solche vergleichenden Untersuchungen können wesentliche Hinweise darauf geben, welchen Einfluss die elektronische Struktur auf die katalytische Aktivität sowie die Aktivierung hat.



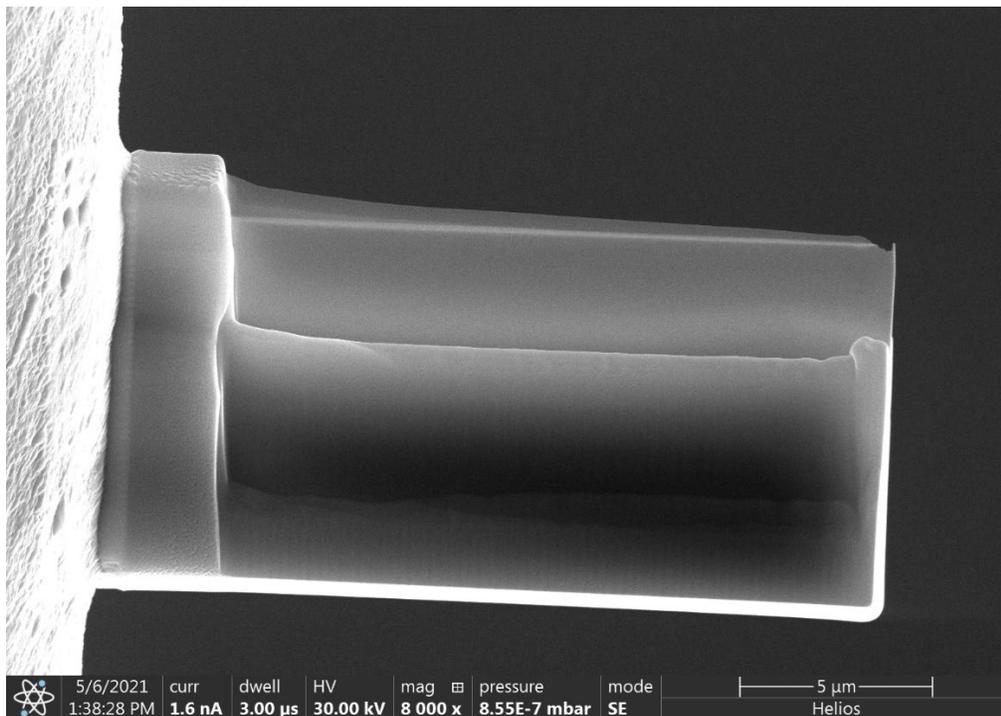
Elektrochemische Strom-Spannungskennlinien von $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{4\pm\delta}$ Dünnschichten beim vielfachen Durchlaufen des Spannungsbereiches (links) und schematische Darstellung der Filmherstellung mittels PLD (rechts).

Präparation von ultradünnen TEM Lamellen und ETEM Untersuchung zur Stabilität von dotierten ZnO Filmen unter Elektronenbestrahlung und in verschiedenen Gas Umgebungen.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist ein zentrales Hilfsmittel zur Materialcharakterisierung, da sie Untersuchungen mit höchster räumlicher Auflösung zur Kristallstruktur, zu den Defekten und zu den spektroskopischen Eigenschaften ermöglicht. Mit dem an der Universität Göttingen zur Verfügung stehenden ETEM-System (environmental TEM) können solche Analysen auch bei Anwesenheit von Gasen durchgeführt werden, was z.B. die in situ-Untersuchung der katalytischen Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ermöglicht.

Untersuchungen mittels TEM erfordern aber Proben (Lamellen), die in Durchstrahlrichtung sehr dünn sind (typischerweise einige 10 nm), um z.B. die Mehrfachstreuung der transmittierenden Elektronen zu minimieren. Solche elektronentransparenten Lamellen werden aus Dünnschichtproben in einem „fokussierten Ionenätzsystem“ (FIB) hergestellt (siehe Abbildung), welches die räumliche Abbildung der Probe mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit einem Materialabtragprozess durch Ionenätzen kombiniert.

Diese Arbeit dient der Vorbereitung von in-situ ETEM Untersuchungen an dotiertem ZnO zur katalytischen Wasserspaltung (Sauerstoffentwicklungsreaktion), was ein genaues Verständnis der Struktur und der Oberflächen erfordert. Dazu soll eine auf FIB basierende Präparationsmethode für elektronentransparente Lamellen entwickelt werden. In einem zweiten Schritt wird die Stabilität der Lamellen unter den reaktiven Bedingungen von ETEM-Untersuchungen charakterisiert. Dabei wird untersucht, welche Veränderungen in der Lamelle auftreten, wenn man bei Anwesenheit verschiedener Gaspartialdrücke (Ar, O₂, N₂, H₂O) die Anzahl der pro Zeit und Fläche auftreffenden Elektronen variiert.



Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer elektronentransparenten Lamelle, die mittels fokussierten Ionenstrahlätzens hergestellt wurde.