

## I. Kurzbericht

Zuwendungsempfänger: <b>Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg</b>	Förderkennzeichen: <b>03Z22HN12</b>
Vorhabensbezeichnung: <b>Zentrum für Innovationskompetenz SiLi-nano® Nachwuchsgruppe Light for high-voltage photovoltaics</b>	
Laufzeit des Vorhabens: <b>01.06.2016 – 31.08.2022</b>	
Berichtszeitraum: <b>01.06.2016 – 31.08.2022</b>	

Die Verantwortlichkeit für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

### I.1 Aufgabenstellung

Die Nachwuchsgruppe "Light-for-High-Voltage-Photovoltaics" (LHVP) hatte sich zum Ziel gesetzt, die physikalischen Grundlagen und die Anwendbarkeit des Volumen-Photovoltaischen-Effektes (VPE) in nicht-zentrosymmetrischen Oxiden und insbesondere Ferroelektrika zu erforschen. Dabei sollte zum einen die mikroskopische Ursache des Effektes besser verstanden und die ihn beeinflussenden Parameter untersucht werden. Da mit Hilfe des Effektes in der Vergangenheit zwar sehr hohe Spannungen von mehreren 10 bis 100 Volt aber nur sehr geringe Ströme erzeugt werden konnten, war es aber auch erklärtes Ziel durch geeignete Materialmodifizierung die erhaltbare Photostromstärke deutlich zu erhöhen, um einer möglichen Anwendung des Effektes näher zu kommen.

Zur Bearbeitung dieser Fragestellungen wurden 4 Teilprojekte gebildet, die jeweils einen Aspekt der Materialmodifizierung im Hinblick auf den Volumen-photovoltaischen Effekt genauer erforschen:

Teilprojekt 1: Super lattice structures

- Erzeugung von Supergittern aus verwandten oxidischen Materialien zur Erzeugung eines effektiven Materials mit geringerer Bandlücke (breites Absorptionsspektrum) und hoher Dielektrizitätskonstante

Teilprojekt 2: Strain engineering

- Einbringung von Verspannungen und Verzerrungen, um Symmetrie der Kristallstrukturen zu verändern/modifizieren
- Untersuchung des Zusammenhangs von Leitfähigkeit und ferroelektrischer Domänengeometrie beim VPE

Teilprojekt 3: Band gap engineering

- Änderung der elementaren Zusammensetzung (Stöchiometrie) und Mischkristallbildung für Optimierung von Absorptions- und Leitwegsfunktionalität

Teilprojekt 4: Domain and electrode engineering

- Einfluß der Polarisation des Lichtes auf Photostrom- und Photospannungswerte und deren Richtung (Polarität)

Jedes Teilprojekt wurde von einem Doktoranden bearbeitet und bildet das Thema der jeweiligen Dissertation.

## I.2 Voraussetzungen

Das Vorhaben wurde im Rahmen der Nachwuchsgruppe "Light-for-High-Voltage-Photovoltaics" (LHVP) von 2016 bis 2022 am Zentrum für Innovationskompetenz (ZIK) SiLi-nano® durchgeführt. Der Nachwuchsgruppenleiter, Dr. Akash Bhatnagar wurde zunächst durch ein vom BMBF begleitetes Auswahlverfahren nach internationaler Ausschreibung ermittelt und mit dem Aufbau der Forschungsgruppe beauftragt. Von Beginn an verfügte die Gruppe über eigene Büroräume im Bürogebäude des ZIK SiLi-nano und über 2 eigene Labore im Technischen Gründerzentrum (TGZ) III.

Vom Beginn bis zum Ende des Vorhabens war Dr. Akash Bhatnagar als Projektleiter tätig. Entsprechend den 4 Teilprojekten bestand die Gruppe aus 4 Doktoranden. Hinzu kam noch ein Techniker. Zwei der Doktoranden wurden nach internationaler Suche und Ausschreibung der Stellen ausgewählt und bald nach Beginn der Förderperiode eingestellt. Die anderen beiden kamen erst später dazu. Sie hatten zuvor entweder als Masterstudent in der Nachwuchsgruppe selbst oder in einer benachbarten Gruppe ihre Masterarbeit angefertigt.

Zu Beginn wurden zuerst die wichtigsten Investitionen getätigt (Pulsed laser deposition, AFM-PFM etc.) die hauptsächlich 2017 installiert werden konnten. Während vorher durch Kooperationen mit anderen Gruppen vor Ort bereits erste Proben hergestellt und charakterisiert werden konnten, konnte die Forschungstätigkeit ab 2017 dann selbständig und mit hoher Intensität anlaufen. Im Jahr 2020 konnten dann zusätzliche Geräte im Rahmen eines vom BMBF geförderten Projekts zum Ausbau der strategischen Investitionen (FKZ 03Z22HI1) beschafft werden. Basierend auf den vorhergehenden Ergebnissen konnte damit die experimentelle Kompetenz im Bereich der funktionellen Probencharakterisierung weiter gezielt ausgebaut werden.

## I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitsgruppe „Light-for-High-Voltage-Photovoltaics“ nahm ihre Arbeit am 1. Juni 2016 am ZIK SiLi-nano auf. Ursprünglich war die Förderung der Gruppe durch das BMBF für den Zeitraum Juni 2016 bis Mai 2021 geplant. Aufgrund der mit COVID-19 verbundenen Pandemiesituation der Jahre 2020 bis 2021, war die Präsenz der Mitarbeiter in den Laboren und Büros allerdings stark eingeschränkt, um die Ausbreitung des Virus einzudämmen. Als Ausgleich für die verlorene Zeit stellte das BMBF weitere neun Monate Fördermittel zur Deckung der Personal- und Verbrauchskosten zur Verfügung, um die Arbeiten durchführen und die damit verbundenen Meilensteine erreichen zu können. Die verlängerte Förderung endete zunächst am 28.02.2022, aber es ergab sich danach eine weitere Verlängerung von 6 Monaten bis zum 31.08.2022, da es zu erheblichen Lieferverzögerungen von Laborverbrauchsmitteln kam und der Mittelabfluss somit erst verspätet erfolgen konnte. Die

Gesamtförderung deckte Kosten im Zusammenhang mit der Beschäftigung von wissenschaftlichem und administrativem Personal, der Beschaffung von wissenschaftlichen Geräten und dazugehörigem Verbrauchsmaterial ab. Mit Hilfe von Zwischenberichten wurden die Fortschritte der Gruppe regelmäßig dokumentiert. Vertiefte Informationen zu den wissenschaftlichen Themen können daher den bisher eingereichten Zwischenberichten und veröffentlichten Artikeln in wissenschaftlichen Zeitschriften entnommen werden. Im Folgenden wird daher nur ein Überblick über die wichtigsten wissenschaftlichen Ergebnisse, etablierte Kooperationen und die wissenschaftliche Ausrüstung gegeben.

Im Teilprojekt 1 (Supergitter) konnten mittels Laserablation periodische Zwei- und Dreischichtsysteme aus oxidischen Perowskiten mit atomar scharfen Grenzflächen hergestellt werden. Durch höchste Kontrolle der Abscheidung war es möglich, Superzellen herzustellen, die nur aus wenigen Atomlagen (z.B. 8 oder mehr) bestehen. Die somit erstellten Supergitter bilden aufgrund dieser atomar feinen Schichtfolgen eigene effektive Materialien mit eigenen Bandlücken und dielektrischen Konstanten, die durch die Schichtstapelung kontrolliert werden konnten. Durch eine Verringerung der Bandlücke kommt es dabei zu einer breitbandigen Absorption des Lichtes. Zudem wird aufgrund der hohen entstandenen Dielektrizitätskonstanten die Exzitonenbindungsenergie herabgesetzt. Beide Effekte führen letztendlich zu einem 1000-fachen Anstieg des Photostroms gegenüber klassischen oxidischen Perowskiten.

In den Untersuchungen zu Teilprojekt 2 (Strain engineering) konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeiten von unterschiedlich dicken Schichten stark von den eingepprägten Domänengeometrien abhängen, die mit den Verzerrungen einhergehen. Domänenwände agieren dabei als leitfähige Pfade, was besonders bei dünnen Proben zu hohen Kurzschlussströmen führt. Mittels temperaturlöser Messungen konnte zudem der Einfluß von Defekten und deren Aktivierung auf die Leitfähigkeit untersucht werden.

Verschiedene Stöchiometrien von Mischkristallen und deren Einfluß auf die Größe der Bandlücke wurden im Teilprojekt 3 untersucht. Dabei wurde häufig eine Entmischung und die Ausbildung von zwei getrennten Phasen beobachtet, die auch unterschiedliche geometrische Anordnungen aufwiesen (Schichtstapel getrennt durch säulenartige Bereiche). Dabei tragen die säulenartigen Bereiche entscheidend zum gerichteten Photostromtransport und der insgesamt 5 mal höheren photoelektrischen Leistung der Materialien bei.

Schließlich wurde im Teilprojekt 4 der Einfluß der Polarisation des Lichtes auf die entstehenden Photoströme und -spannungen untersucht. Charakteristisch für den Volumen-Photovoltaischen-Effekt ist dabei, dass die Höhe aber auch die Richtung von Photostrom- und -spannung von der relativen Richtung der Lichtpolarisation zum Kristallgitter und den Domänen abhängt. Zusätzlich spielt die Anbringung der Kontakte eine Rolle. Dabei konnte gezeigt werden, dass sowohl linear wie auch zirkular polarisiertes Licht eigen Einflüsse auf die Photoströme haben und durch deren Zusammenwirkung die beobachteten azimuthal periodischen Photostrommessungen erklären lassen. Je nach Anordnung der Domänen und Kontakte ist so eine polarisationssensitive Lichtdetektion möglich.

Insgesamt haben sich die ursprünglich geplanten Forschungsansätze als außerordentlich tragfähig herausgestellt, so dass keine größeren Anpassungen in der Thematik nötig waren. Zwar ist der genaue mikroskopische Prozess des VPE immer noch nicht abschließend geklärt, die erhaltenen Resultate haben aber den Einfluß einer Reihe von wichtigen Einflußfaktoren auf die detektierten Photoströme und -spannungen aufgeklärt. Insbesondere im Hinblick auf Anwendungen ist die Erreichung eines 1000fach höheren Photostroms im Vergleich zu den klassischen oxidischen Perowskiten interessant und die Ergebnisse zeigen, wie durch gezielte Materialmodifikation der Effekt beeinflusst und gesteuert werden kann.

#### **I.4 Wissenschaftlich-technische Ausgangssituation**

Obwohl bereits durch erste Arbeiten in den 70er und 80er Jahren das Phänomen des Volumen-Photovoltaischen Effektes bei nicht-zentrosymmetrischen Kristallen bekannt war, stand der Effekte über lange Zeit nicht im Zentrum des Interesses. Hauptgrund dafür war wohl das Ausreten eines nur sehr geringen Photostroms und die damit einhergehende geringe Energieeffizienz. Allerdings zeichnet sich der Effekt durch das Erreichen von sehr hohen Leerlaufspannungen  $V_{OC}$  (*open circuit photovoltage*; offene Klemmenspannung) aus, die mehrere 10 oder sogar 100V betragen können. Insbesondere hängt die Höhe der erreichten Spannung nicht mit der Größe der Bandlücke zusammen [1]. Dagegen spielt eine geringe Leitfähigkeit des Materials, der Abstand der Elektroden, aber auch die Polarisation des Lichtes eine wichtige Rolle. Der Effekt unterscheidet sich daher fundamental vom üblichen Photoeffekt an pn-Übergängen, wie er in üblichen Solarzellen genutzt wird.

Mit der verstärkten Untersuchung von BFO (Ferroelektrikum und damit nichtzentrosymmetrische Kristallstruktur, geringe Bandlücke von 2,7eV) wurde auch der Volumen-Photovoltaische-Effekt wiederentdeckt [2,3,4,6,7]. Allerdings ergaben sich recht unterschiedliche experimentelle Befunde, die alle stark von der Meßgeometrie und den verwendeten Proben abhingen. Auch die mikroskopischen Erklärungsversuche, warum der Effekt auftritt und wie z.B. die Polarisation oder welche Auswirkung die Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen hat, waren recht unterschiedlich und teilweise widersprüchlich. So zeigten BFO-Schichten mit periodischem Streifenmuster der ferroelektrisch-ferroelastischen Domänen bei einer bestimmten Ausrichtung der *in-plane*-Elektroden zu diesem Streifenmuster teils Leerlaufspannungen, die größer als die Bandlücke, teils solche, die kleiner als die Bandlücke sind [1,8]. Mal wurden die Domänenwände als wichtige Zentren für die Entstehung der hohen Photospannungen bezeichnet, in anderen Fällen werden eher leitende („kurzschließende“) Eigenschaften beobachtet. Mikroskopische Messungen mittels einer leitfähigen Spitze unter Beleuchtung kamen dagegen zu dem Ergebnis, dass Leerspannungen oberhalb der Bandlücke unabhängig von der Position der Spitze auf der des Kristalls beobachtet werden, d.h. sowohl an den Domänenwänden, als auch im Inneren einer Domäne [5]. Aktuellere theoretische *first-principles*-Rechnungen kommen dagegen zu dem Schluss, dass der Effekt mikroskopisch durch den sog. Verlagerungsstrom (*shift current*; Unsymmetriestrom) – ein nichtlineares optisches Phänomen, das aufgrund des fehlenden Symmetriezentrums der Kristallstruktur in Ferroelektrika auftritt – erklärt werden kann [9,10]. Daneben gab es aber auch Erklärungsmuster, die gerichtete Streupotentiale in nicht-zentrosymmetrischen Kristallen als Ursache für den gerichteten Transport der heißen (frisch angeregten) Elektronen sahen.

Summa summarum war der mikroskopische Mechanismus und der mikroskopische Ursprung des volumen-photovoltaischen Effekts noch nicht geklärt. Damit war auch noch nicht klar, welche Materialparameter ursächlich förderlich für das Erreichen eines höheren Photostromes sein könnten. Hier sollte das Projekt ansetzen, um wichtige Wirkmechanismen aufzuklären und daraus Strategien für das Erreichen höherer energetischer Umwandlungseffizienzen abzuleiten.

- [1] Yang, S. Y. *et al.* Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotechnology* 5, 143 (2010).
- [2] Bhatnagar, A., Roy Chaudhuri, A., Heon Kim, Y., Hesse, D., and Alexe, M. Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO<sub>3</sub>. *Nature Communications* 4, 2835 (2013).
- [3] Guo, R., You, L., Chen, L., Wu, D., and Wang, J. Photovoltaic property of BiFeO<sub>3</sub> thin films with 109° domains. *Applied Physics Letters* 99, 122902 (2011).
- [4] Yang, S. Y. *et al.* Photovoltaic effects in BiFeO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters* 95, 062909 (2009).
- [5] Alexe, M. & Hesse, D. Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite. *Nature Communications* 2, 256 (2011).
- [6] Moubah, R. *et al.* Photoelectric effects in single domain BiFeO<sub>3</sub> crystals. *Advanced Functional Materials* 22, 4814 (2012).
- [7] Yi, H. T., Choi, T., Choi, S. G., Oh, Y. S. , and Cheong, S.-W. Mechanism of the switchable photovoltaic effect in ferroelectric BiFeO<sub>3</sub>. *Advanced Materials* 23, 3403 (2011).
- [8] Seidel, J. *et al.* Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nature Materials* 8, 229 (2009).
- [9] Young, S. M. and Rappe, A. M. First principles calculation of the shift current photovoltaic effect in ferroelectrics. *Physical Review Letters* 109, 116601 (2012).
- [10] Young, S. M., Zheng, F., and Rappe, A. M. First-principles calculation of the bulk photovoltaic effect in bismuth ferrite. *Physical Review Letters* 109, 236601 (2012).

## I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen, Kooperationen

Im Laufe des Projekts wurden mehrere Kooperationen aufgebaut, die den Gruppenmitgliedern nicht nur Zugang zu bestimmten spezialisierten Einrichtungen verschafften, sondern auch zu einem fruchtbaren Wissensaustausch führten, der in mehreren Fällen dazu beitrug, ein besseres wissenschaftliches Verständnis zu entwickeln. Beispielsweise ermöglichte die Zusammenarbeit mit den Gruppen „Funktionale oxidische Grenzflächen“ und „Mikrostrukturbasiertes Materialdesign“ an der Universität Halle, sowie verschiedenen Partner am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM und CSP in Halle und der Gruppe „Solid State Chemistry“ an der Universität Halle, dass Untersuchungen zur Röntgenbeugung an Dünnschichten, Sekundärionen-Massenspektroskopie und Transmissions-elektronenmikroskopie durchgeführt werden konnten. Die Kooperation mit dem Sonderforschungsbereich SFB 762: „Funktionalität oxidischer Grenzflächen“ an der Universität Halle wurde für magnetische (hier nicht diskutierte) Messungen und Oberflächensondenmessungen genutzt. In einer Kooperation mit der Gruppe „Silicon-to-light“ am ZIK, wurde das Wachstum von ferroelektrischen Materialien auf Silizium für die Anwendung in der Hybridphotonik untersucht. In ersten Experimenten wurde die Frequenzverdopplung von Licht in Reflexion an der Ferroelektrikum/Si-Hybridstruktur winkelaufgelöst studiert (Ergebnisse hier nicht gezeigt). Weitere Arbeiten zur Modulation der

nichtlinear optischen Eigenschaften im Zusammenhang mit dem Schaltverhalten der ferroelektrischen Polarisation der Schichten sind derzeit geplant.

Die externe Zusammenarbeit mit der School of Material Science and Technology am Indian Institute of Technology, Banaras, Indien, war sehr produktiv. Verschiedene binäre und ternäre Oxid-Targets wurden synthetisiert und Dünnschichten aus diesen Targets wurden erfolgreich mit einem gepulsten Laserabscheidungssystem hergestellt. Alle im Unterabschnitt „Teilprojekt 2“ erarbeiteten Ergebnisse wurden aus den Proben gewonnen. Die Zusammenarbeit mit der Gruppe von Dr. Andriy Lotnyk am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) in Leipzig wurde weiter genutzt, um vertiefte Kenntnisse über die Struktur der mit gepulster Laserabscheidung erzeugten dünnen Schichten zu gewinnen. Einige Ergebnisse der Zusammenarbeit werden im Unterabschnitt „Teilprojekt 1 und 2“ vorgestellt.

Darüber hinaus wurde eine Zusammenarbeit mit der Gruppe von Dr. Cameliu Himcinschi an der TU Bergakademie in Freiberg zur Messung von Raman-Spektren und Absorptionseigenschaften etabliert. Die Zusammenarbeit wurde weiter genutzt, um eine systematische temperaturlöste Untersuchung von Phasenübergängen in Ferroelektrika unter Verwendung von Raman-Spektren durchzuführen.

## II. Eingehende Darstellung

### II.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Die Darstellung der wissenschaftlichen Ergebnisse des Vorhabens werden im Folgenden nach den verschiedenen Teilprojekten geordnet dargestellt. Jeweils am Ende wird ein Abgleich zwischen erreichten Ergebnissen und den aktualisierten Meilensteinen aus Abschnitt I.1 vorgenommen und die weitergehende Planung zur Verstetigung der Aktivitäten kurz skizziert.

#### Teilprojekt 1: Super lattice structures

Der Hauptfokus dieses Projekts lag auf dem Wachstum von Übergitterstrukturen, die aus  $x\text{BaTiO}_3$ -,  $y\text{SrTiO}_3$ -,  $z\text{CaTiO}_3$ -Schichten bestehen, und schließlich der photoelektrischen Charakterisierung dieser Multischichtfolgen. Neue Versuchsaufbauten wurden etabliert, um die Kapazität und Permittivität zu messen, während Temperatur und Spannung variiert wurden.  $x$ ,  $y$  und  $z$  geben die Anzahl der Einheitszellen jedes Materials an, während der Abscheidung mit Reflexions-Hochenergie-Elektronenbeugung überwacht wurden. In der Anfangsphase wurde das Wachstum einzelner Schichten auf dem Substrat (Gew. 0,5 %)  $\text{Nb:SrTiO}_3$  optimiert. Danach wurde das Wachstum des zweiteiligen Supergitters bestehend aus  $x\text{BaTiO}_3/y\text{SrTiO}_3$  ( $xy\text{BS}$ ),  $y\text{BaTiO}_3/y\text{CaTiO}_3$  ( $xy\text{BC}$ ) und  $x\text{SrTiO}_3/y\text{CaTiO}_3$  ( $xy\text{SC}$ ) optimiert, gefolgt vom dreiteiligen Supergitter bestehend aus allen drei Materialien, nämlich  $x\text{BaTiO}_3/y\text{SrTiO}_3/z\text{CaTiO}_3$  ( $xyz\text{SBC}$ ). Es wurden verschiedene Typen von Übergittern mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt, d. h. 222SBC, 555SBC, 252SBC.

Die resultierende Struktur aller Proben wurde mit Röntgenstrahlbeugung und einem Transmissionselektronenmikroskop (in Zusammenarbeit mit IOM Leipzig) analysiert. In Abbildung 1 ist die an den Proben in Bragg-Brentano-Geometrie gemessene Röntgenbeugung dargestellt. Die Proben wurden um die (103)-Ebene des Substrats gemessen, um die Beziehung zwischen den Parametern in der Ebene der Probe und des Substrats zu analysieren. Im Fall von BTO (Abbildung 1a) und SBC252 (Abbildung 1c) haben die Reflexion von den Substraten und der Probe nicht

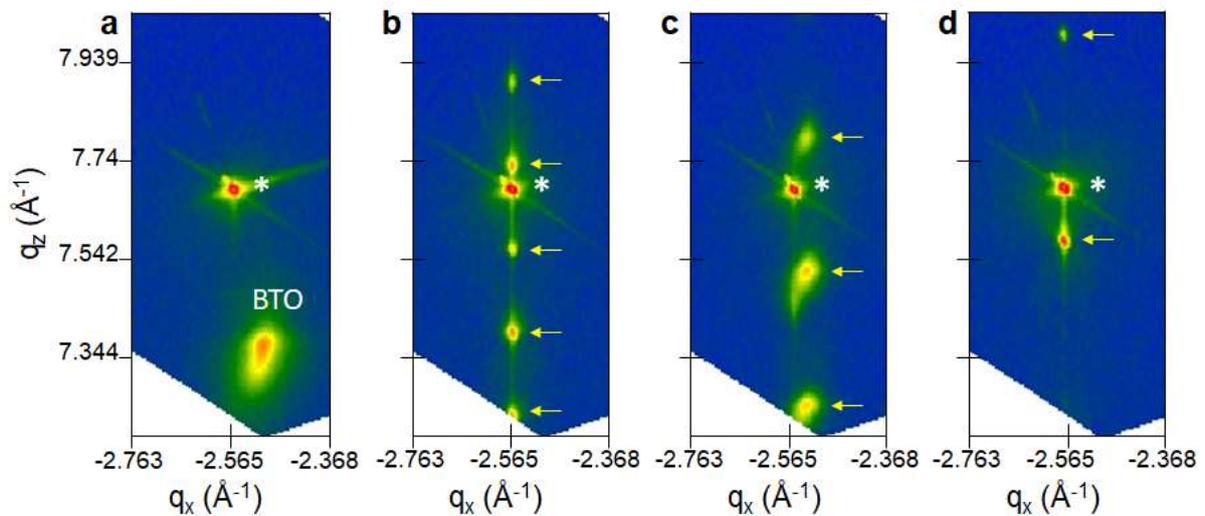


Abbildung 1. Röntgenbeugungsscans, gemessen von a) reinem BaTiO<sub>3</sub>, b) Übergitter aus 555SBC, c) Übergitter aus 252SBC und d) Übergitter aus 222SBC. Der Stern zeigt die Position des Substrats an und Pfeile zeigen die Reflexionen geringer Intensität vom Übergitter an.

den gleichen Wert von  $q_x$ , was bedeutet, dass sich der In-Plane-Parameter der Probe von dem der Substrate unterscheidet. Im Fall von SBC555 (Abbildung 1b) und SBC222 (Abbildung 1d) hat die Reflexion von den Substraten und Proben den gleichen Wert von  $q_x$ , was auf identische Gitterparameter hinweist. Zusätzlich implizieren die Reflexionen geringer Intensität (mit Pfeilen angezeigt) ein geordnetes und epitaxiales Wachstum von dünnen Schichten von BTO, STO, CTO.

In Abbildung 2a ist ein repräsentatives TEM-Bild dargestellt, das von einer SBC222-Probe aufgenommen wurde, die in Zusammenarbeit mit Dr. Andriy Lotnyk am IOM, Leipzig, aufgenommen wurde. In Verbindung damit wurde Atom-Mapping unter Verwendung von energiedispersiven Röntgenanalysen durchgeführt, um die verschiedenen Elemente zu identifizieren. Deutlich sichtbar ist die überragende Qualität der Grenzflächen und das geordnete Schichtwachstum. Es sind auch wenige Interdiffusionen sichtbar, die aufgrund unterschiedlicher Wachstumsraten verschiedener Materialien Keime gebildet haben könnten. Als Ergebnis zeigt die aus der atomaren Kartierung abgeleitete Einheitszelle eine 5-Einheitszelle anstelle von 6 (Abbildung 2b).

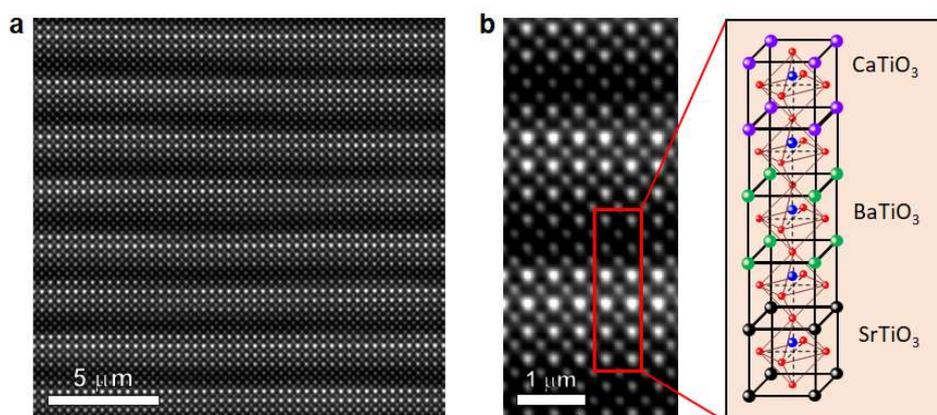


Abbildung 2. a) Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskopbild, aufgenommen von 222SBC, b) Vergrößertes Bild der Region aus (a) mit der schematischen Darstellung der entsprechenden Anordnung der Elementarzellen.

Alle Proben wurden erfolgreich hinsichtlich ihrer jeweiligen photoelektrischen Reaktion charakterisiert. Die Substrate (Gew. 0,5 % Nb:SrTiO<sub>3</sub>) wirkten wie die untere Elektrode, während Indium-Zinn-Oxid (ITO), ein transparentes leitfähiges Oxid, als obere Elektrode verwendet wurde. ITO wurde in einer wohldefinierten Form unter Verwendung von Photolithographieprozessen in der Reinraumanlage der Universität Halle strukturiert. Ein weiterer Elektrodenatz wurde mit Cr/Au hergestellt, um das Dielektrikum und die Dielektrizitätskonstante der Proben zu messen. Die Proben wurden mit Licht der Wellenlänge 405 nm, was einer Energie von 3,06 eV entspricht, und mit 532 nm (2,3 eV) gemessen. Einige Proben wurden auch unter Sonneneinstrahlung (1,5 AM) in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer CSP, Halle, vermessen. Die Messungen wurden über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt, d. h. von 77 K – 300 K. Eine Weißlichtquelle (Xenonlampe) wurde in Verbindung mit einem Monochromator verwendet, um die Probe mit unterschiedlichen Wellenlängen zu beleuchten und den entsprechenden Photostrom zu messen. Die resultierende Spektralantwort war nützlich, um die Verringerung der Bandlücke in den Multischichtsystemen abzuschätzen.

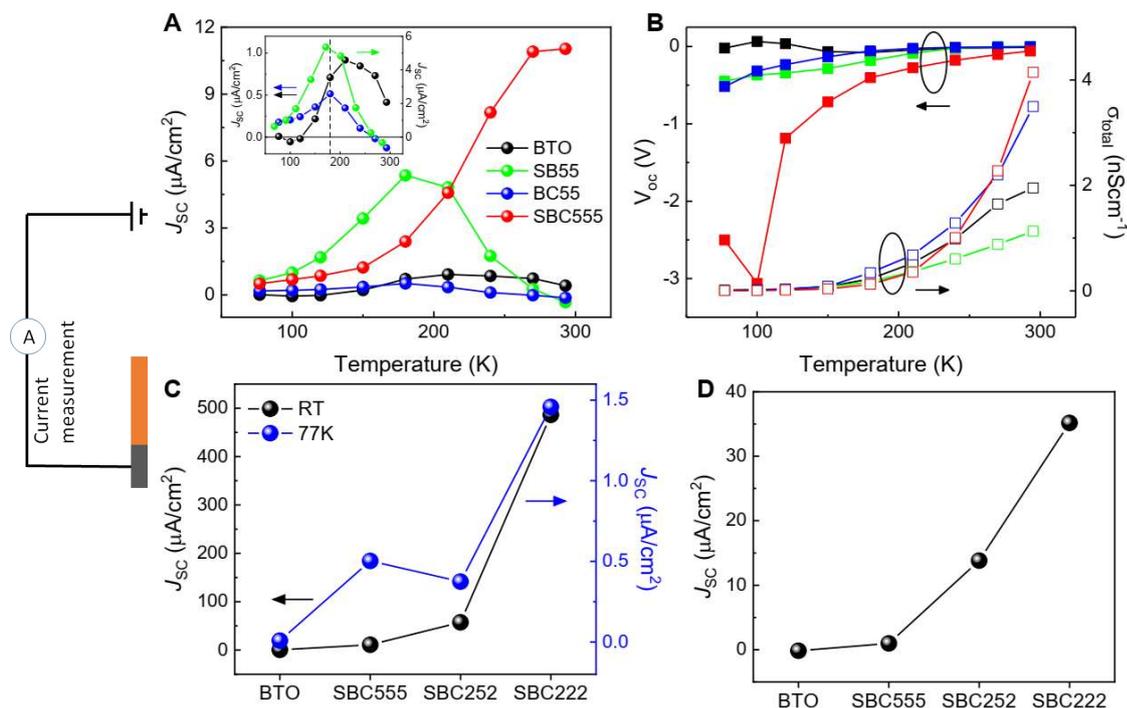
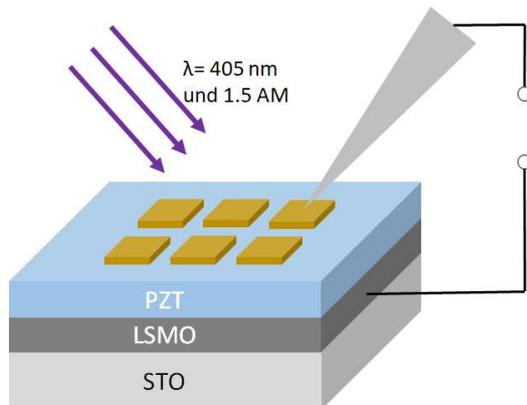


Abbildung 3.a) Photostrom, gemessen in verschiedenen Proben bei Raumtemperatur. b)  $V_{oc}$  und Gesamtleitfähigkeit, gemessen in verschiedenen Proben bei verschiedenen Temperaturen. (Schwarz-BTO, Grün-SB55, Blau-BC55, Rot-SBC555) c) Fotostrom, gemessen in verschiedenen Proben bei Raumtemperatur und 77 K d) Fotostrom, gemessen in verschiedenen Proben bei Raumtemperatur unter 1,5 AM.

In Abbildung 3a ist der von BTO, SB55, BC55 und SBC555 gemessene Photostrom dargestellt. Im Vergleich zum BTO zeigt das Übergitter SBC555 eine fast 20-fache Verbesserung des Photostroms. Die temperaturlöste Messung, die in Abbildung 3b



gezeigt ist, zeigt deutlich, dass die Verringerung der Gesamtleitfähigkeit in den Proben zu einer viel höheren Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) führt. Insbesondere steigt die  $V_{oc}$  in SBC555 bei niedrigerer Temperatur auf fast 3 V, was darauf hindeutet, dass der photovoltaische Effekt in den Proben durch die Masse des Materials angetrieben wird. Der Vergleich zwischen den verschiedenen Übergittern zeigt eine Verbesserung des Photostroms, wenn die Periodizität im Übergitter skaliert wird (Abbildung 3c). Daher weist SBC222 einen fast 12-mal höheren Strom auf als 252SBC.

Dieser Trend wurde auch bei niedrigeren Temperaturen, d. h. 77 K, beobachtet, wobei SBC222 den höchsten Photostrom zeigte.

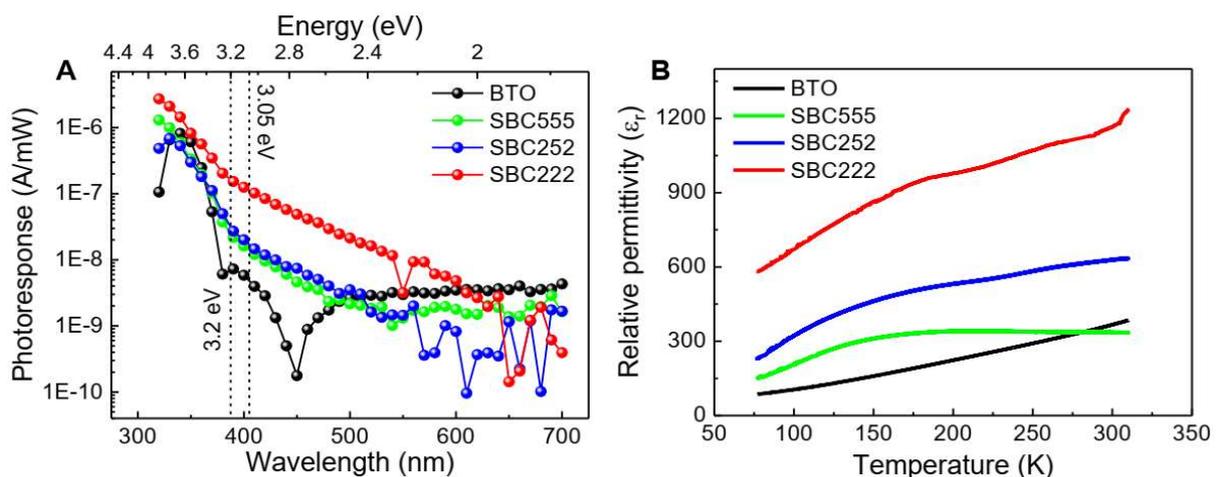


Abbildung 4. a) Messung der spektralen Photoreaktion bei 77 K. b) Permittivität, gemessen mit der Temperatur.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch unter Sonneneinstrahlung beobachtet, wobei die Photoreaktion von SBC222 etwa 100-mal höher war als die von reinem BTO (Abbildung 3d).

Um den zugrunde liegenden Ursprung für die Verstärkung weiter zu untersuchen, wurde die spektrale Photoantwort bei niedrigen Temperaturen und bei Raumtemperatur gemessen. In den photoelektrischen Experimenten wurde der Photostrom von den Proben gemessen, während die Wellenlänge des einfallenden Lichts von 700 nm bis 300 nm variiert wurde. Das Ergebnis stellte die spektrale Photoantwort dar. Der bei 77K von verschiedenen Proben gemessene Photostrom ist in Abb. 4a dargestellt. BTO-Proben sprechen hauptsächlich auf Wellenlängen an, die unter 450 nm liegen. Auf der anderen Seite beginnt der Photostrom von den Superlattice-Proben (SBC555, SBC252) ab 500 nm zu steigen und mit niedrigeren Wellenlängen stetig zuzunehmen. Der Photostrom in SBC222 beginnt bei einer offensichtlich höheren Wellenlänge von etwa 650 nm anzusteigen. Die Ergebnisse hier beweisen die Verringerung der Bandlücke in Übergitterproben. Eine bloße Verringerung der Bandlücke reicht jedoch möglicherweise nicht aus, um eine 1000-fache Verbesserung des in SBC222 gemessenen Photostroms im Vergleich zu BTO zu erhalten.

Daher wurden die dielektrischen Eigenschaften aller Proben analysiert und in Abb. 4b sind die resultierenden Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon_r$ ) einiger Proben dargestellt. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  sind in den Übergitterproben im Vergleich zu  $\text{BaTiO}_3$  über den gesamten Temperaturbereich viel höher. Speziell für SBC222 ist  $\epsilon_r$  besonders hoch und diese Probe weist auch den höchsten Photostrom unter allen gemessenen Proben auf.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde eine Theorie formuliert, um die Gründe für die viel höheren Photoströme zu erklären. Die Theorie geht von der Erzeugung der Exzitonen bei Lichtabsorption in allen Proben aus. Die Exzitonen bestehen aus Elektro-Loch-Paaren, die durch Energien begrenzt sind, die umgekehrt proportional zum  $\epsilon_r$  der Materialien sind. Das Übergitter absorbiert aufgrund geringerer Bandlücken mehr Licht und die resultierenden Exzitonen werden aufgrund des höheren  $\epsilon_r$  mit viel geringeren Energien gebunden. Die niedrigeren Bindungsenergien ermöglichen eine einfache Dissoziation von Exzitonen und damit höhere Photoströme.

Die Arbeit wurde in der Fachzeitschrift **AAAS Science Advances** veröffentlicht.

## Teilprojekt 2: Strain engineering

Der Fokus in diesem Projekt lag auf  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$  (PZT) Dünnschichten. Bei einem früheren Ansatz wurden verschiedene Substrate verwendet, um während des epitaxialen Wachstums der Filme unterschiedliche Spannungen auf das Substrat auszuüben. Diese Ergebnisse wurden in der Zeitschrift *Advanced Electronic Materials* veröffentlicht.

In einem anderen Ansatz wurde die Belastung durch das Substrat allmählich variiert, indem Proben unterschiedlicher Dicke gezüchtet wurden. Das Material der Wahl war immer noch PZT. Um photoelektrische/elektrische Messungen zu erleichtern, wurden alle Proben mit etwa 20 nm LSMO synthetisiert, das als untere Elektrode diente. Die oberen Elektroden wurden mit transparentem ITO und mittels UV-Lithographie gemustertem Cr/Au realisiert.

In Abb. 5 sind mit Atomar- (AFM) und Piezokraftmikroskopie (PFM) aufgenommene Bilder von Proben unterschiedlicher Dicke dargestellt. Da die Dicke verdoppelt wurde, ist auch bei den Oberflächen, die mit AFM gemessen wurden, eine deutliche Veränderung sichtbar. Die entsprechenden PFM-Änderungen demonstrieren das Domänenwachstum, das sich über die ferroelastischen Beziehungen auch auf die Oberflächen auswirkt. Alle Proben zeigten eine reiche Mischung aus a- und c-orientierten Domänen.

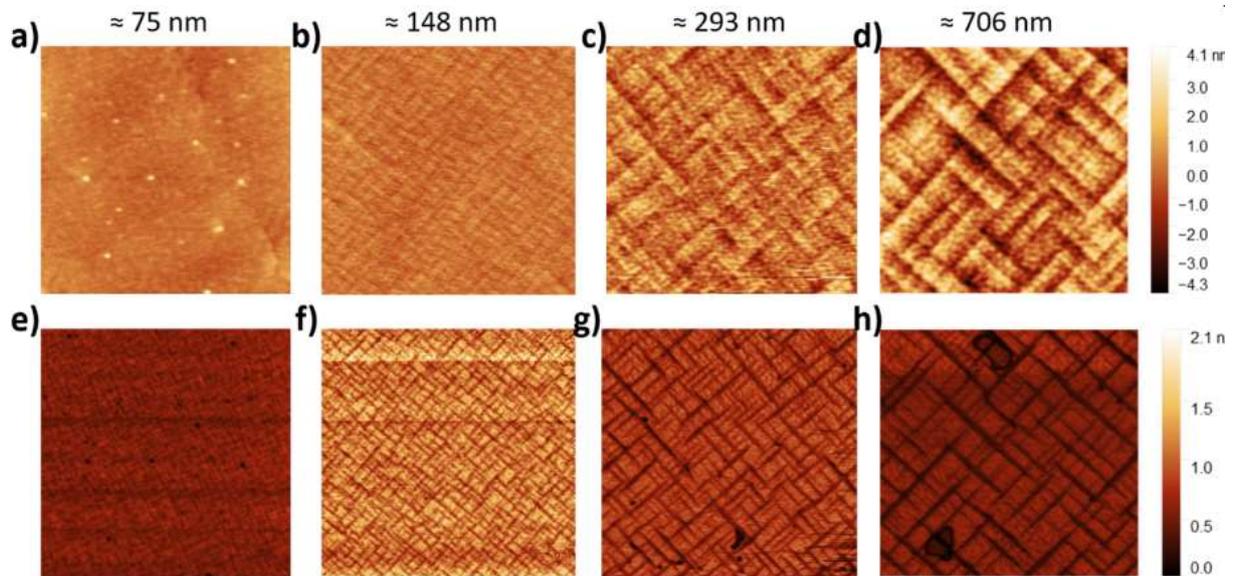


Abbildung 5. Oberflächen der Proben gemessen mit (a-d) Rasterkraftmikroskop und (e-h) Piezo-Kraftmikroskop.

Die photoelektrischen Eigenschaften der Proben wurden bei Raumtemperatur und niedrigeren Temperaturen bis zu 77 K gemessen. In Abb. 6a sind die Ergebnisse der bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen dargestellt. Die Strom-Spannungs-Charakteristik (IV) zeigt, dass der höchste Photostrom von der dünnsten 75-nm-Probe herrührt und der niedrigste von der dicksten 706-nm-Probe. Die aus den IV-Messungen extrahierten Leerlaufspannungen ( $V_{oc}$ ) und Kurzschlussströme ( $J_{sc}$ ) sind in Abb. 6b dargestellt. Die Vocs steigen mit zunehmender Dickenskalerung deutlich an, bis bei etwa 700 nm eine gewisse Sättigung erreicht ist. Eine solche Erhöhung der Vocs mit der Dicke deutet eindeutig auf einen dominanten photovoltaischen Volumeneffekt hin.

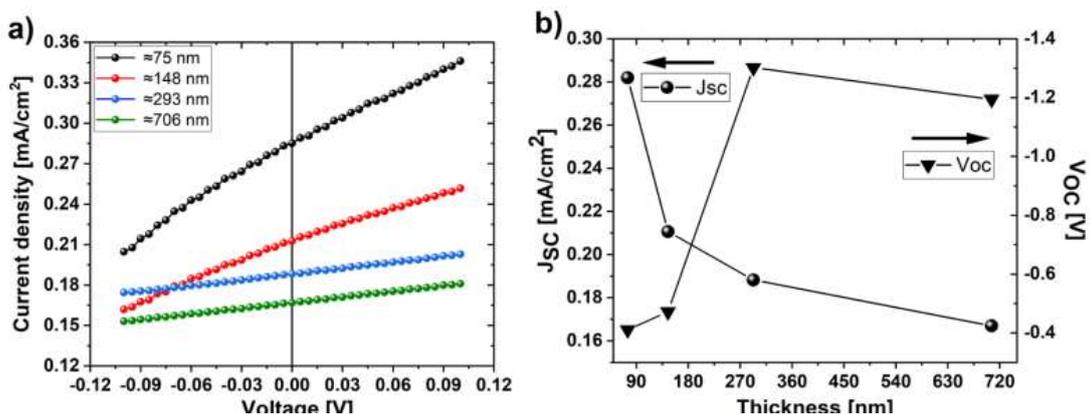


Abbildung 6. a) Strom-Spannung (IV) gemessen bei Raumtemperatur für Proben unterschiedlicher Dicke durch)  $J_{sc}$  und  $V_{oc}$  extrahiert aus (a) für verschiedene Proben.

Die IV-Messungen bei niedrigeren Temperaturen wurden mit denselben elektrischen Parametern wie bei Raumtemperatur durchgeführt. Die extrahierten Werte der Dunkel- und Photoleitfähigkeit zusammen mit Voc und Jsc bei jeder Temperatur sind in Abb. 7 dargestellt. Der Unterschied in der Dunkelleitfähigkeit zwischen den dünnsten und dicksten Proben beträgt etwa das 105-fache. Außerdem nimmt die Leitfähigkeit der dickeren Proben bei niedrigerer Temperatur ab, während sie bei den dünneren Proben ansteigt, was ein metallähnliches Verhalten ist. Der große Unterschied in den Leitfähigkeiten verschwindet jedoch unter Licht, da die Fotoleitfähigkeiten in allen Proben weitgehend gleich sind. Die Voc ist innerhalb der Theorie des Volumen-Photoelektrischen-Effekts umgekehrt proportional zur Leitfähigkeit. Daher sind, wie aus 7 ersichtlich, bei niedrigeren Temperaturen, wenn die Leitfähigkeiten in dickeren Proben niedriger sind, die entsprechenden Voc größer. Andererseits fallen bei dünneren Proben die Vocs aufgrund höherer Leitfähigkeitswerte bei niedrigeren Temperaturen auf Null. Alle diese Beobachtungen deuten auf eine metallähnliche Einheit innerhalb der dünneren Proben hin.

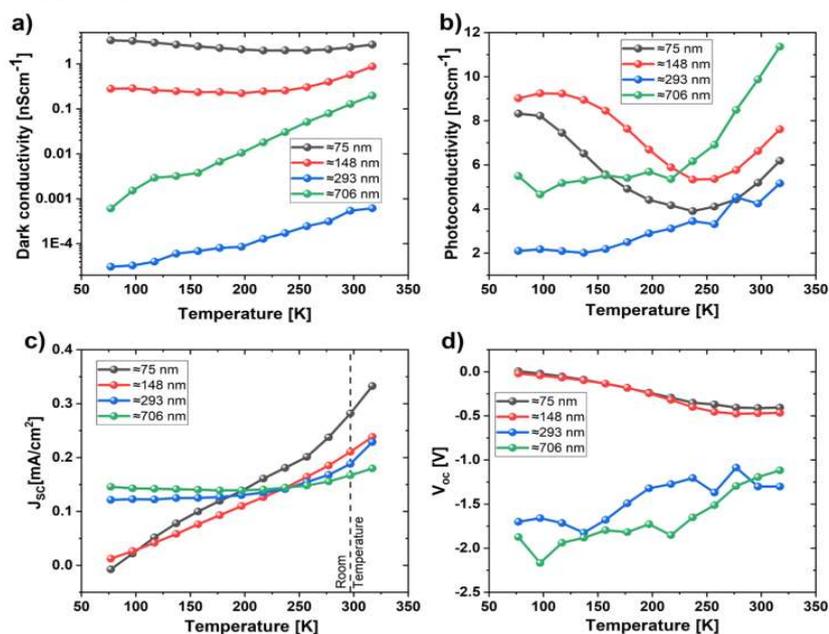


Abbildung 7. a) Dunkelleitfähigkeit, b) Photoleitfähigkeit, c) Kurzschlussstromdichte und d) Voc, gemessen mit der Temperatur für verschiedene Proben.

Eine eingehende Analyse der Proben wurde mit TEM am IOM, Leipzig, durchgeführt. Bei den dünneren Proben wurde festgestellt, dass die Domänen, insbesondere a-Domänen und Domänenwände, über die Dicke der Proben verliefen, wie in Abb. 8 gezeigt. Es ist gut dokumentiert, dass die Domänenwände einen metallähnlichen Charakter besitzen. Als Ergebnis kann erwartet werden, dass die Domänenwände die obere und die untere Elektrode verbinden, wodurch herausgefunden wurde, dass die dünneren Proben viel leitfähiger sind. Die TEM-Analyse dickerer Proben (hier nicht gezeigt) zeigte ein verzweigteres Netzwerk von Domänen und Domänenwänden ohne direkte Domänenwandverbindung zwischen den oberen und unteren Elektroden. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die dickeren Proben viel widerstandsfähiger waren und viel größere VOCs aufwiesen.

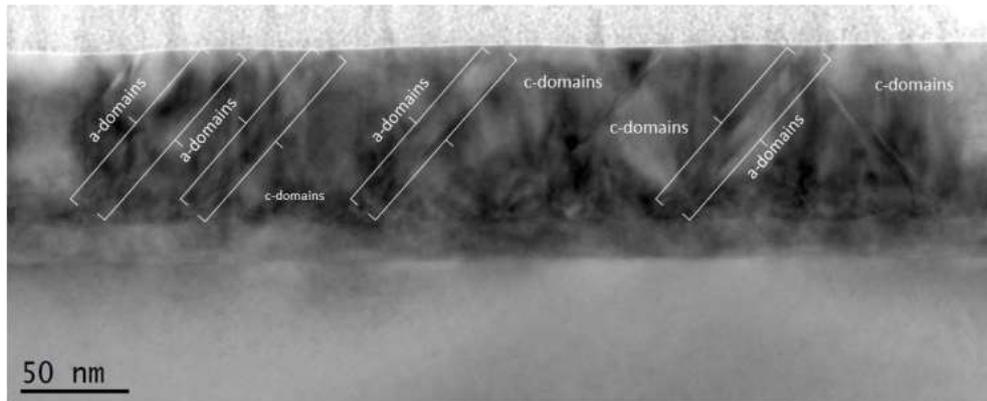
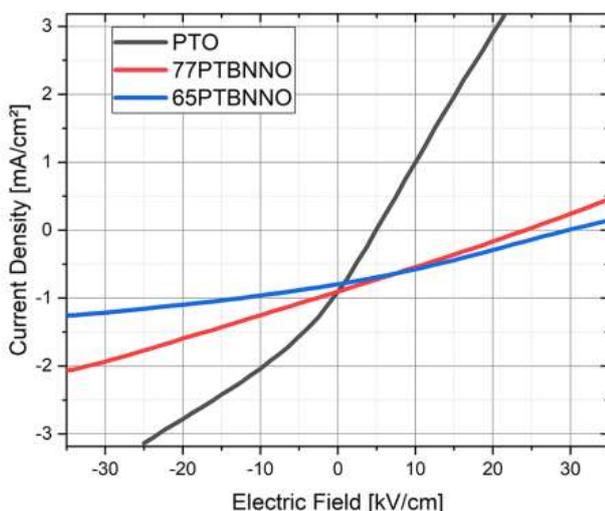


Abbildung 8. Mit TEM aufgenommenes Bild der dünnsten 75-nm-Probe.

Die leitende Rolle der Domänenwände war auch in den dielektrischen Messungen sichtbar, bei denen sichtbar wurde, dass die dünneren Proben viel höhere Verluste als die dickeren Proben haben. Die höheren Verluste können direkt mit den leitfähigen Domänenwänden in Beziehung gesetzt werden. Die spektrale Photoantwort der Proben wurde ebenfalls analysiert, und es wurde ein deutlicher Subbandlückenpegel in den dickeren Proben beobachtet. Die Domänenwände mit höherer Dichte in den dickeren Proben könnten ein möglicher Grund sein, obwohl weitere Untersuchungen erforderlich sind, um diese Idee zu bestätigen. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in **ACS Applied Nano Materials** veröffentlicht.

### Teilprojekt 3: Band gap engineering



Im Projekt wurden mit  $\text{Bi}(\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_3$  dotierte  $\text{PbTiO}_3$ -Proben hergestellt. Die resultierenden Verbundstoffe wurden mit TEM, CFM und photoelektrischen Messungen im Makromaßstab analysiert. In unserer früheren Arbeit verwendeten wir Röntgenanalyse zusammen mit TEM, um die Strukturen in den Verbundwerkstoffen zu analysieren. Die Strukturen bestehen aus der Aurivillius-Phase mit tetragonalen Einheitszellen aus  $\text{PbTiO}_3$ , die durch  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -Schichten getrennt sind. Außerdem bestanden die Strukturen aus langen vertikalen Säulen, die über die gesamte Dicke der Proben verlaufen. Die

Verbundproben zeigten unter 1,5-AM-Beleuchtung eine fast 5-mal höhere photovoltaische Leistung im Vergleich zu PTO, wie in Abbildung gezeigt.

Um den zugrunde liegenden Ursprung für die höhere photovoltaische Leistung zu untersuchen, wurden CFM-Messungen durchgeführt (Abb. 9). Die Messungen zeigen deutlich das Vorhandensein von konzentrischen Ringen, um die herum große Ströme unter Beleuchtung gemessen wurden, was auf eine extrem große Leitfähigkeit innerhalb der Säulen

hindeutet (Abb. 9c). Diese Ringe erscheinen nur unter Licht und sind im Dunkeln nicht vorhanden.

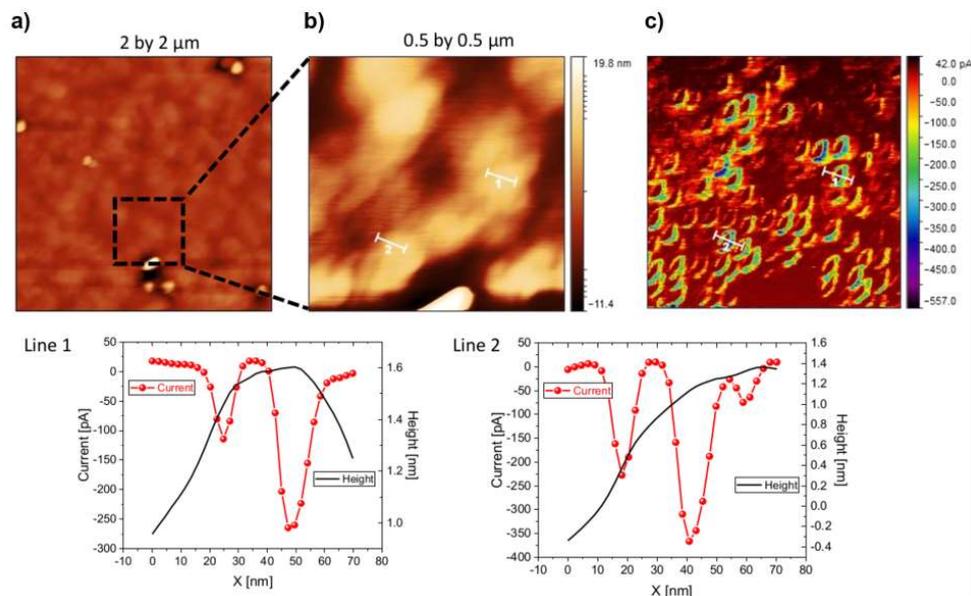


Abbildung 9. (a,b) Bilder der Oberfläche, aufgenommen mit AFM c) Bild, aufgenommen mit konduktiver Kraftmikroskopie. Linienscans in (c) gezeigt.

Auch gibt es keine Korrelation mit dem Oberflächenbild (Abb. 9a-b). Die Ringe in den CFM-Bildern können den in der Strukturanalyse sichtbaren Säulen zugeordnet werden. Fortan wurde eine Theorie vorgeschlagen, bei der angenommen wurde, dass Ladungsträger unter Licht gleichmäßig im gesamten Volumen des Verbundwerkstoffs erzeugt werden. Die vertikalen und leitenden Säulen dienen als Weg für die Ladungsträger, um die oberen und unteren metallischen Kontakte zu erreichen. Das Vorhandensein vertikaler Säulen ist daher entscheidend, um die höhere photovoltaische Leistung zu erreichen.

Diese Arbeit wurde in der Zeitschrift **Nano Letters** veröffentlicht.

#### Teilprojekt 4: Domain and electrode engineering

Der Fokus dieses Projekts liegt auf BiFeO<sub>3</sub> (BFO)-Dünnschichten, die auf Scandat-Oxid-Substraten gewachsen sind. Die Gitterparameter der Scandat-Substrate unterscheiden sich geringfügig entlang der [100]- und [010]-Richtungen. Wenn das BFO auf diesen Substraten gezüchtet wird, erzwingt die asymmetrische planare Spannung folglich die Bildung von nur zwei Varianten der ursprünglich 8 möglichen ferroelastischen Domänen.

Die photoelektrischen Messungen wurden an den Proben durchgeführt, und ein selbst konstruierter Meßaufbau (Abb. 10a) wurde verwendet, um die Polarisation des Lichts allmählich von linear zu elliptisch zu kreisförmig zu ändern. Linear polarisiertes Licht wurde verwendet, um zunächst das Vorhandensein eines Volumen-Photovoltaik-Effekts zu bestätigen (Abb. 10b). Als die Polarisation des Lichts um die Mittelachse gedreht wurde, änderte sich die resultierende Leerlaufspannung (Voc) von +20 auf -20 V. Danach wurde die Polarisation des Lichts auf elliptisch und schließlich auf kreisförmig geändert. Die Voc folgte der Änderung der Lichtpolarisation und ist in Abb. 10c gezeigt.

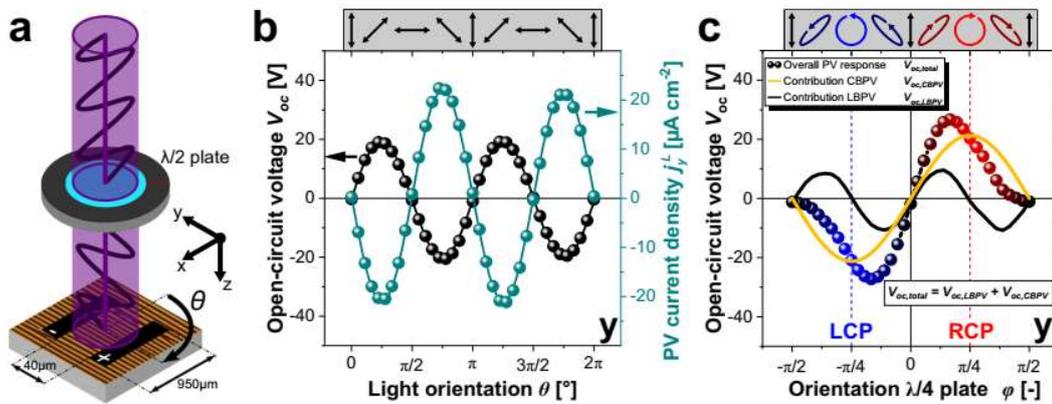


Abbildung 10. a) Aufbau zur Messung photoelektrischer Eigenschaften. b) Voc und Photostrom, wenn der Winkel von linear polarisiertem Licht gedreht wird. c) Voc, wenn die Lichtpolarisation von linear zu elliptisch zu kreisförmig geändert wird.

Es wurde festgestellt, dass die Voc unter elliptisch polarisiertem Licht am höchsten sind. Unter zirkular polarisiertem Licht wurde beobachtet, dass Voc seine Polarität änderte, wenn die Helizität von rechts nach links geändert wurde. Der helizitätsabhängige Flip von Voc wurde weiter mit unterschiedlicher Elektrodenanordnung analysiert. Die Elektroden wurden mit UV-Lithographie und Sputterprozessen konstruiert. Bei der ersten Anordnung waren die Elektroden senkrecht (PPDW) zu den Domänenwänden ausgerichtet (Abb. 11b), während sie bei der anderen parallel (PLDW) zu den Domänenwänden lagen (Abb. 11c). Bei PPDW führte Licht unterschiedlicher Helizität zu Voc unterschiedlicher Polarität, während bei PLDW die Voc unabhängig von der Lichthelizität waren.

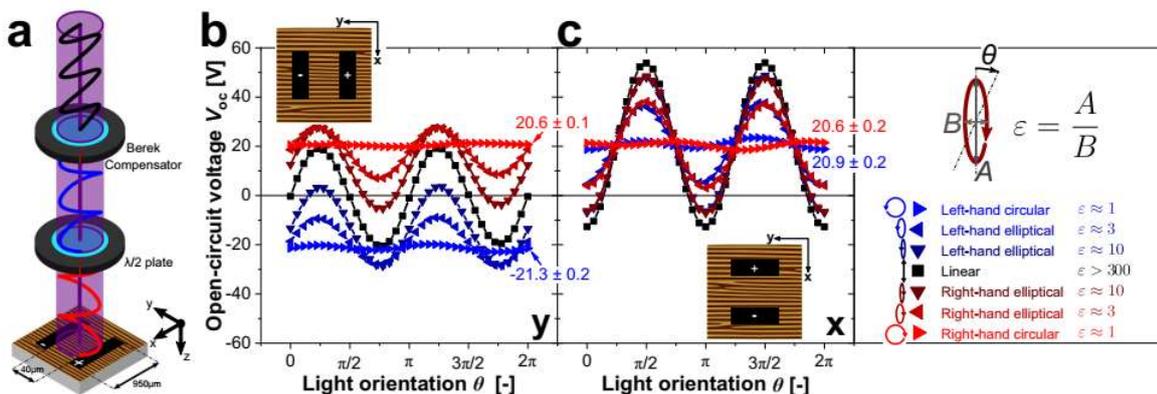


Abbildung 11. a) Aufbau zur Messung photoelektrischer Eigenschaften. b) Senkrecht zu den Domänenwänden angeordnete Elektroden, d. h. PPDW und gemessene Voc c) Parallel zu den Domänenwänden angeordnete Elektroden, d. h. PLDW und gemessene Voc.

Für die nächste Messreihe wurden Elektroden in einem Winkel von 45° konstruiert. Während in diesem Fall eine bestimmte Helizität des Lichts zu +Voc führte, führte die entgegengesetzte Helizität zu einem vernachlässigbaren Fotoeffekt. Die Ergebnisse zeigen deutlich ein Gerät,

das wie ein Schalter wirkt, bei dem der photovoltaische Effekt durch Lichthelizität ein- und ausgeschaltet werden kann. Die Ergebnisse wurden in **Nature Communications** veröffentlicht

In einer weiteren Arbeit innerhalb dieses Projekts wurden Experimente durchgeführt, um einen mit Cr dotierten BiFeO<sub>3</sub>-Dünnsfilm zu synthetisieren. Die Zugabe von Cr-Ionen spielte eine entscheidende Rolle bei der Verringerung der Bandlücke des Materials von 2,8 eV auf etwa 2,0 eV. Die Proben wurden auch mit höheren und niedrigeren Wachstumsraten synthetisiert. Dies ermöglichte es, die Anordnung von Cr innerhalb der Proben und damit die Bandlücke abzustimmen. Darüber hinaus wurden die Proben auch auf ihre dielektrischen Eigenschaften und die mögliche Rolle von Exzitonen getestet.

Das auf diesen Ergebnissen basierende Manuskript wurde zur Veröffentlichung in **Advanced Electronic Materials** angenommen.

## II.2 Erläuterung wichtiger Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der größte Posten der verausgabten Projektmittel sind die Personalkosten, die rund 51 % der gesamten Zuwendung betragen. Die Mitarbeiterzahl variierte etwas über die Förderperiode hinweg. So startete die Gruppe zu Beginn mit 2 Doktoranden, einem Techniker und einer halben Stelle für administrative Koordination. Zwei weitere Doktorandenstellen wurden erst nach und nach mit Kandidaten besetzt, die bereits ihre Masterarbeit in der Gruppe oder auf einem verwandten Gebiet gemacht hatten. Ziel war es hier sehr fähige, selbständig denkende und arbeitende Mitarbeiter zu gewinnen. Außerdem waren während des Förderzeitraums noch ein Postdoc und eine weitere wiss. Mitarbeiterin beschäftigt. Beide Personalstellen waren teilweise mit einer DFG-Finanzierung im Rahmen des SFB-762 Projekts unterstützt.

Ca. 17 % der Ausgaben wurden für Investitionen verwandt. Dabei verteilten sich die Mittel auf mehrere Geräte im Bereich Probenherstellung/Nanofabrikation (Pulsed Laser Deposition) und funktionelle Probencharakterisierung/Messtechnik (AFM/PFM, photoelektrische Charakterisierung).

Alle Mittel, die für die Anschaffung von wissenschaftlichen Instrumenten bereitgestellt wurden, wurden dabei erfolgreich verwendet. Die Installation und die Schulungen wurden gemäß dem in den Ausschreibungen festgelegten Zeitplan durchgeführt. Abgesehen von einigen wenigen Ergebnissen zur atomaren strukturellen Charakterisierung wurden alle anderen Ergebnisse zur Oberflächen-, ferroelektrischen und photoelektrischen Charakterisierung mit den erworbenen Instrumenten erzielt. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Ausrüstungsinvestitionen, die im Laufe des Projekts angeschafft wurden, aufgeführt und ihr aktueller Standort vermerkt.

No.	Equipment	Date of acquisition	Location
1	Pulsed laser deposition system, SURFACE	März 2017	TGZ
2	Atomic-piezo force microscope, Park Systems	Juni 2017	TGZ
3	Electrometers, Multimeters, Sourcemeters, Keithley	2017-2020	TGZ and VDP 3

4	Cryostation with optical windows, Montana Systems	August 2018	TGZ
---	--	-------------	-----

Außerdem konnte die Nachwuchsgruppe noch von strategischen Investitionen, die im Zuges des Projektes FKZ 03Z22HI1 angeschafft wurden, profitieren. Diese Investitionen wurden zum weiteren Ausbau der Kompetenzen im Bereich Atomic-force- und Piezo-Force-Microscopy, sowie für die temperaturkontrollierte photo-elektrischen Meßsysteme verwendet. Hier eine kurze Zusammenfassung dieser gezielten strategischen Investitionen.

	Equipment	Date of acquisition	Location
A	Atomic-piezo force microscope with environmental stage, Asylum Research	Juni 2020	VDP 3
B	Cryostation with 4-probes stage and optical windows, Lakeshore (Transportmesssystem und Dielekt. Messsystem)	Juli 2020	VDP 3
C	Solar simulator, WAVELABS	Juli 2020	VDP 3

### II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Mittel aus der Zuwendung waren für die Projektbearbeitung notwendig, und wurden nach dem Prinzip größtmöglicher Sparsamkeit und Effektivität eingesetzt. Die Fördersumme von 3.412375,74 Mio. EUR wurde für die Erforschung von oxidischen Perowskiten und speziell Ferroelektrika im Hinblick auf den Volumen-Photovoltaischen-Effekt eingesetzt.

Konkret wurden während der Förderphase 16 hochwertige Publikationen in namhaften referierten wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht. Darunter befinden sich 2 Artikel in Nature Communications und 3 Beiträge in Scientific Reports. Dies beweist die Qualität und das hohe Interesse an den wissenschaftlichen Ergebnissen, die im Rahmen der Förderung erzielt werden konnten. Zudem sind durch die Förderung spezifische experimentelle Kompetenzen am Standort Halle etabliert worden, auf die auch zugegriffen werden kann.

Neben der Ausbildung von Doktoranden wurden in der Nachwuchsgruppe auch Master- und Bachelorarbeiten sowie Praktika betreut. Damit leistete die Gruppe einen wichtigen Beitrag, junge Nachwuchswissenschaftler an Forschungsthematik und -methodik heranzuführen.

Alle Absolventen, die die Gruppe inzwischen verlassen haben, haben Stellen in der privaten Wirtschaft oder anderen Forschungsinstituten gefunden.

Nach Meinung des Projektleiters sind daher alle Fördermittel zur Zielerreichung effektiv eingesetzt worden. Die erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse sind im internationalen Maßstab auf dem beschriebenen Gebiet führend.

### II.4 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Das Konzept ein effektives Material durch atomare Supergitter zu erzeugen (und dieses auch per Pulsed-Laser-Deposition herstellen zu können) hat ein großes Potential – nicht nur für die hier vorgestellten Multischichten. Die damit mögliche Kontrolle der Stöchiometrie könnte wegweisend sein bei der Realisierung neuer effektiver Materialien. Hier könnte in Zukunft eine interessante Zusammenarbeit mit Forschern im Bereich des theoretischen Materialdesigns liegen, um neue „künstliche“ Materialien durch die Schichtung mit ganz spezifischen Eigenschaften zu züchten.

Zudem sollen in der Gruppe „Silicon-to-Light“ die Arbeiten zur Verbindung der ferroelektrischen Schichten mit Silizium im Rahmen hybridphotonischer Strukturen weiter verfolgt werden. Dabei ließen sich die nichtlinear optischen und elektrooptischen Eigenschaften der Ferroelektrika mit Silizium als „Waveguiding-material“ verbinden und so eine weitreichende aktive/schaltbare Funktionalität in die Photonik integrieren. Interessant ist dies insbesondere deshalb, da bei diesen dielektrischen Modulatoren nur geringe Energien notwendig sind. Die interessanten Ergebnisse zur polarisationsabhängigen Größe und Stärke der Photospannung könnten in dem Zusammenhang ebenfalls relevant werden. Diese Ansätze sollen in Zukunft in Rahmen von noch zu beantragenden Forschungsprojekten weiterverfolgt werden.

Schließlich soll untersucht werden, inwieweit die potentiell hohen Photospannungen für elektrochemische Reaktionen oder die Katalyse von chemischen Reaktionen verwendet werden können. Hier bietet sich die Nutzung der Kompetenzen der Gruppe „Light-for-Hydrogen“ des ZIK SiLi-nano an.

## II.5 Veröffentlichungen der Ergebnisse

1. D. Walch, Y. Yun, N. R. Gowda, L. Mühlenbein, A. Lotnyk, C. Himcinschi, and **A. Bhatnagar\***

*Resistive switching in ferroelectric Bi<sub>2</sub>(Fe,Cr)O<sub>6</sub> thin films and impact on the photovoltaic effect*

**Advanced Electronic Materials** 8, 2200276 (2022).

2. C. Himcinschi, F. Drechsler, D. Walch, **A. Bhatnagar**, A. Belik and J. Kortus

*Unexpected phonon behaviour in BiFeCr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> a material system different from its BiFeO<sub>3</sub> and BiCrO<sub>3</sub> parents*

**Nanomaterials** 12(9), 1607 (2022).

3. L. Mühlenbein, C. B. Singh, A. K. Singh, I. Fina, C. Himcinschi, A. Lotnyk, and **A. Bhatnagar\***

*Control of Layering in Aurivillius Phase Nanocomposite Thin Films and Influence on Ferromagnetism and Optical Absorption*

**ACS Applied Electronic Materials** 4, 4, 1997–2004 (2022).

4. Y. Yun, L. Mühlenbein, D. Knoche, A. Lotnyk, and **A. Bhatnagar\***

*Strongly enhanced and tunable photovoltaic effect in ferroelectric-paraelectric superlattices*

**Science Advances** 7, 23 (2021).

5. D. Knoche, M. Steimecke, Y. Yun, L. Mühlenbein and **A. Bhatnagar\***  
*Anomalous Circular Bulk Photovoltaic Effect in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films with Stripe-Domain Pattern*

**Nature Communications**, 12, 282 (2021).

6. L. Mühlenbein, C. B. Singh, A. Lotnyk, C. Himcinschi, Y. Yun, N Ramakrishnegowda, D. Knoche,

X. Li, and **A. Bhatnagar\***

*Nanocomposites with Three-Dimensional Architecture and Impact on Photovoltaic Effect*

**Nano Letters** 20, 12, 8789–8795 (2020).

7. N. Ramakrishnegowda, D. Knoche, L. Mühlenbein, A. Lotnyk and **A. Bhatnagar\***

*Bulk-Controlled Photovoltaic Effect in Nanometer-Thick Ferroelectric Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films and the Role of Domain Walls*

**ACS Applied Nano Materials** 3, 12, 11881–11888 (2020).

8. D.-S. Park, A. D. Rata, I. V. Maznichenko, S. Ostanin, Y. L. Gan, S. Agrestini, G. J. Rees, M. Walker, J. Li, J. Herrero-Martin, G. Singh, Z. Luo, **A. Bhatnagar**, Y. Z. Chen, V. Tileli, P. Murali, A. Kalaboukhov, I. Mertig, K. Dörr, A. Ernst & N. Pryds

*The emergence of magnetic ordering at complex oxide interfaces tuned by defects*

**Nature Communications** 11, 3650 (2020).

9. N. Ramakrishnegowda, Y. Yun, D. S. Knoche, L. Mühlenbein, X. Li and **A. Bhatnagar\***

*Activity of Sub-Band Gap States in Ferroelectric Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films*

**Advanced Electronic Materials**, 1900966 (2020).

10. L. Mühlenbein, C. B. Singh, A. Hähnel, S. Campbell, C. Hagendorf and **A. Bhatnagar\***

*Impact of Samarium on the Growth of Epitaxial Bismuth Ferrite Thin Films*

**Physica Status Solidi B**, doi:10.1002/pssb.201900625 (2020).

11. D.S. Knoche, Y. Yun, NR. Gowda, L. Mühlenbein, X. Li and **A. Bhatnagar\***

*Domain and switching control of bulk photovoltaic effect in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films*

**Scientific Reports** 9 (1), 1-8, (2019).

12. DS. Park, GJ. Rees, H Wang, D Rata, AJ. Morris, IV. Maznichenko, S Ostanin, **A. Bhatnagar** et al.

*Electromagnetic Functionalization of Wide-Bandgap Dielectric Oxides by Boron Interstitial Doping*

**Advanced Materials** 1, 1802025 (2018).

13. Y. Yun, NR. Gowda, DS Park and **A. Bhatnagar\***

*Long range ordering of 71° domain walls in BiFeO<sub>3</sub> films*

**Applied Physics Letters** 113, 042901 (2018).

14. Ming-Min Yang, **Akash Bhatnagar**, Zheng-Dong Luo, Marin Alexe  
*Enhancement of Local Photovoltaic Current at Ferroelectric Domain Walls in BiFeO<sub>3</sub>*  
**Scientific Reports** 7, 43070 (2017).

15. D.-S Park, H. Wang, S. K. Vasheghani Farahani, M. Walker, **A. Bhatnagar**, D. Seghier,  
C.J. Choi, J.H. Kang, and C. F. McConville  
*Surface Passivation of Semiconducting Oxides by Self-Assembled Nanoparticles*  
**Scientific Reports** 6, 18449–18461 (2016)

#### Book chapter

#### **A. Bhatnagar\***

#### *Ferroelectric photovoltaics*

In “Ferroelectric materials for Energy Applications” edited by Haitao Huang, James F. Scott  
**Wiley-VCH Verlag GmbH**, Chapter 3, pp. 61-94 (2018)

### **Konferenzen / Vorträge**

#### Eingeladener Vortrag

- A. Bhatnagar  
“Advances in multiferroic systems for photovoltaics” **CIMTEC** 2021, Montecatini Terme, Italy  
(postponed to June 2022 due to COVID)
- A. Bhatnagar  
Tri-color ferroelectric-paraelectric superlattices for enhanced bulk photovoltaic effects”  
**EMRS-Autumn** 2020, Warsaw Poland (postponed to September 2022 due to COVID)
- A. Bhatnagar  
*Photovoltaic effect in ferroelectric materials (by using Piezoresponse Force Microscopy PFM)*  
**Park Systems Webinar** 17<sup>th</sup> June 2020, Online event.
- **Co-organizer** of mini colloquium  
“Oxide heterostructures and interfaces: from fundamentals to applications” at  
**CMD2020 GEFES**, 31st Aug- 4th Sept 2020, Madrid, Spain (held online due to COVID-19)
- A. Bhatnagar  
*Characterizing photoelectric and ferroelectric properties of materials with scanning probe microscope*  
**Nano Scientific Forum Europe (NSFE)** 11<sup>th</sup> – 13<sup>th</sup> Sept. 2019, Bologna, Italy.
- A. Bhatnagar  
*Photoferroelectric BiFeO<sub>3</sub>*

**XGEFES (Spanish Society of Condensed Matter Physics)**, 24th-26th January 2018,  
Valencia, Spain

- A. Bhatnagar

*Light for high-voltage photovoltaics*

**Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)**, 22nd January 2018,  
Barcelona, Spain

- A. Bhatnagar

*Photoelectronic processes in multiferroic oxides*

**Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf**, 3rd May 2018

#### Angemeldete Vortrag

- L. Mühlenbein, C. B. Singh, Y.H. Kim, A. Lotnyk, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, D. S. Knoche, X. Li, A. Bhatnagar

*Nanolayering of PbTiO<sub>3</sub>-based Thin Films for Photoferroelectrics.*

**CMD2020 GEFES**, 31st Aug- 4th Sept 2020, Madrid, Spain (held online due to COVID-19).

- D. Knoche, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, L. Mühlenbein,, X. Li, A. Bhatnagar

*Circular Bulk Photovoltaic Effect in Bismuth Ferrite.*

**CMD2020 GEFES**, 31st Aug- 4th Sept 2020, Madrid, Spain (held online due to COVID-19)

- NR. Gowda, Yeseul Yun, Xinye Li, David.S.Knoche, Lutz Mühlenbein, Akash Bhatnagar.

*Bulk controlled Photovoltaic effect in epitaxial PZT thin films*

**CMD2020 GEFES**, 31st Aug- 4th Sept 2020, Madrid, Spain (held online due to COVID-19)

- L. Mühlenbein, C. B. Singh, Y.H. Kim, A. Lotnyk, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, D. S. Knoche, X. Li, A. Bhatnagar

*Photoexcitation processes in self-assembled layered PbTiO<sub>3</sub> thin films*

**European Materials Research Society (EMRS)**, 27<sup>th</sup>-31<sup>st</sup> May, Nice, France 2019

- D. S. Knoche, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, L. Mühlenbein,, X. Li, A. Bhatnagar  
*Characterization of Switchable Polarization States in Epitaxial Bismuth Ferrite Thin Films Using the Bulk Photovoltaic Effect*

**European Materials Research Society (EMRS)**, 27<sup>th</sup>-31<sup>st</sup> May, Nice, France 2019

- D. Knoche, Y. Yeseul, NR. Gowda, A. Bhatnagar

*Domain engineering of the bulk photovoltaic effect in bismuth ferrite*

**Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG)**, 11th-16th March, Berlin, 2018

- NR. Gowda, Y. Yeseul, DS. Park, A. Bhatnagar

*Investigation of a-domain formation in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films*

**Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Berlin, 2018**

- Y. Yeseul, NR. Gowda, D. Knoche, A. Bhatnagar

*Domain engineering in BFO films*

**Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Berlin, 2018**

Angemeldete Poster

- Xinye Li, Yeseul Yun, Niranjan Ramakrishnegowda, David Knoche, Lutz Mühlenbein, Stefan Ebbinghaus, Akash Bhatnagar.

*Impact of lanthanum doping on the photoelectronic processes in BaTiO<sub>3</sub>.*

**CMD2020 GEFES**, 31st Aug- 4th Sept 2020, Madrid, Spain (held online due to COVID-19)

- Yeseul Yun, Lutz Mühlenbein, David S. Knoche, Andry Lotnyk, and Akash Bhatnagar.

*Photovoltaic effect in oxide superlattice structures.*

**CMD2020 GEFES**, 31st Aug- 4th Sept 2020, Madrid, Spain (held online due to COVID-19)

- Y. Yeseul, NR. Gowda, D. Knoche, A. Bhatnagar

*Photovoltaic effect in oxide superlattice structures*

**European Materials Research Society (EMRS)**, 27<sup>th</sup>-31<sup>st</sup> May, Nice, France 2019

**International School on Oxide Electronics (ISOE)**, 25<sup>th</sup> June-5<sup>th</sup> July 2019, Cargèse, France (2019)

- N. Ramakrishnegowda, Y. Yun, X. Li, L. Mühlenbein, D. S. Knoche, A. Bhatnagar

*Photo-electronic processes in Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> thin films*

**European Materials Research Society (EMRS)**, 27<sup>th</sup>-31<sup>st</sup> May, Nice, France 2019

**International School on Oxide Electronics (ISOE)**, 25<sup>th</sup> June-5<sup>th</sup> July 2019, Cargèse, France (2019)

- X. Li, Yeseul Yun, N. Ramakrishnegowda, D. Knoche, L. Mühlenbein, S. Ebbinghaus, A. Bhatnagar

*Effect of A-site La doping on the photoelectronic processes in BaTiO<sub>3</sub> thin films*

**European Materials Research Society (EMRS)**, 27<sup>th</sup>-31<sup>st</sup> May, Nice, France 2019

**International School on Oxide Electronics (ISOE)**, 25<sup>th</sup> June-5<sup>th</sup> July 2019, Cargèse, France (2019)

- L. Mühlenbein, C. B. Singh, Y.H. Kim, A. Lotnyk, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, D. S. Knoche, X. Li, A. Bhatnagar

*Photoexcitation processes in self-assembled layered PbTiO<sub>3</sub> thin films*

**International School on Oxide Electronics (ISOE)**, 25<sup>th</sup> June-5<sup>th</sup> July 2019, Cargèse, France (2019)

- D. S. Knoche, Y. Yun, N. Ramakrishnegowda, L. Mühlenbein, X. Li, A. Bhatnagar  
*Characterization of Switchable Polarization States in Epitaxial Bismuth Ferrite Thin Films Using the Bulk Photovoltaic Effect*

**International School on Oxide Electronics (ISOE), 25<sup>th</sup> June-5<sup>th</sup> July 2019, Cargèse, France (2019)**

Organisiert Workshop/Konferenzen:

Organisiert einen Workshop in Zusammenarbeit mit Park Systems: 17. Oktober 2017

- Wissenschaftliche Vorträge zu den Fortschritten im Bereich der AFM-Forschung

Präsentiert von Dr. Akash Bhatnagar, ZIK SiLinano

- Technischer Vortrag zur neuesten Entwicklung der AFM-Technologie Präsentiert von Dr. Sang-Il Park, CEO Park Systems

Live AFM Demo auf dem NX10 Park AFM

Konferenzen

- Co-organisierte Sitzung bei "Piezoelectric for photovoltaics and energy harvesting" auf dem International Symposium on Integrated Functionalities in Delhi, India, Dezember 2017