

UNIKKATE

2016

Berichte aus
Forschung und Lehre



UA RUHR

48

Materials Chain

Forschung aus dem UA Ruhr-Profileschwerpunkt

Hartmut Wiggers, Christof Schulz	Neuartige Anoden vervielfachen Energiespeicherungskapazitäten	10
Nicolas Wöhrl, Volker Buck, Ulrich Köhler, Dieter Suter	Farbzentren im Kristall	20
Bianca Kortewille, Oliver Pfingsten, Gerd Bacher, Jennifer Strunk	Die Energie des Sonnenlichtes	32
Angelika Heinzel, Alfred Ludwig, Benedikt Funke	Neue Wege in der Materialforschung	44
Ralf Drautz, Alfred Ludwig, Katharina Morik, Sven Rahmann	Moderne Schatzkarten: Data Driven Materials Design	54
Arnd Rösch, Klaus Hackl, Christian Meyer	Rechnen für langlebige Produkte	60
Jörg Schröder, Stefan Turek, Alexander Schwarz	Alles im Fluss	66
Andreas Stöhr, Martin Hofmann, Rüdiger Kays	Kann Star Trek Realität werden?	80
Heiko Wende	Von Nanosäulen, Ferromagneten und Piezoelektrizität	90
Daniel Stickel, Alfons Fischer, Sebastian Goeke, Dirk Biermann, Karina Geenen, Werner Theisen	Gegen den Verschleiß	100
Michael Farle	Aus zwei mach drei	114
Matthias Epple, Hubert Kuhn, Bettina Siebers, Heinz Rehage, Manfred Köller, Christina Sengstock	Silberdotierte Calciumphosphat-Nanopartikel als antibakterielle Wirkstoffe	122

I N H A L T

EDITORIAL

6 Jörg Schröder
Ralf Drautz
Wolfgang Tillmann

Hartmut Wiggers, Christof Schulz
**Neuartige Anoden
vervielfachen
Energiespeicherungs-
kapazitäten**

10 Silizium-Kohlenstoff-Komposite als Speichermaterialien
für Hochleistungs-Lithium-Ionen-Batterien

Unternehmen und Forschungseinrichtungen arbeiten weltweit an der Erhöhung der Kapazität von Aktivmaterialien, den Komponenten der Batterie, die innerhalb der Elektroden für die Speicherung der elektrischen Energie zuständig sind. Für Anode und Kathode sind inzwischen Materialien bekannt, die deutlich höhere Kapazitäten ermöglichen als bisher. Ihre potenzielle Nutzung hängt jedoch ganz wesentlich davon ab, inwieweit sich diese Materialien stabil und zuverlässig einbauen lassen.

Nicolas Wöhrle, Volker Buck,
Ulrich Köhler, Dieter Suter
Farbzentren im Kristall

20 NV(Stickstoff-Fehlstellen)-Zentren in hochreinen Diamant-Einkristallen

Mit der Frage nach Kristallgitterverunreinigungen im Diamanten beschäftigt sich dieser Text. Diese sogenannten NV-Zentren haben ein enormes Potenzial für Anwendungen wie Biosensoren für die Medizintechnik oder Quantencomputer.

Bianca Kortewille, Oliver Pffingsten,
Gerd Bacher, Jennifer Strunk
**Die Energie
des Sonnenlichtes**

32 Photoaktive Oxidmaterialien für den sichtbaren Spektralbereich

Wären wir in der Lage, die Energie des Sonnenlichtes vollständig in einer lagerbaren Form zu speichern, dann könnten wir in nur einer Stunde genug Ressourcen ansammeln, um den weltweiten Energiebedarf eines ganzen Jahres zu decken. Das Problem dabei ist aber, dass sich Licht nicht so einfach speichern lässt.

Angelika Heinzl, Alfred Ludwig,
Benedikt Funke
**Neue Wege in der
Materialforschung**

44 Kombination von Mikrobrennstoffzellen und Hochdurchsatzmethoden zur Entwicklung innovativer Brennstoffzellenkatalysatoren

Die Nadel im Heuhaufen zu suchen erscheint bisweilen einfacher als neue Materialien für verbesserte Brennstoffzellen zu finden. Methoden der kombinatorischen Materialentwicklung versuchen Abhilfe zu schaffen.

Ralf Drautz, Alfred Ludwig,
Katharina Morik, Sven Rahmann
**Moderne Schatzkarten:
Data Driven
Materials Design**

54 Datenanalyse für das Design neuer Materialien

In dem Projekt „Data Driven Materials Design“ lag der Schwerpunkt einerseits auf dem Abgleich von Daten aus Modellierung und Experiment sowie im Auffinden von Korrelationen von Eigenschaften des Materials und seiner Zusammensetzung wie auch die Relation zwischen Materialeigenschaften und Prozessparametern.

Arnd Rösch, Klaus Hackl,
Christian Meyer
**Rechnen für langlebige
Produkte**

60 Optimierung von mechanischen Schädigungsprozessen

Mechanische Bauteile unterliegen äußeren Einwirkungen – Druck- und Zugkräfte verändern ihre Form und Eigenschaften. Neben Verformungen kann es dabei auch zu Schädigungen des Materials kommen. In der Praxis wird häufig ein gewisser Schädigungsgrad hingenommen, da schädigungsfreie Bauteile zu schwer, zu teuer oder nicht realisierbar sind, wie beispielsweise im Flugzeugbau. Umso wichtiger ist es, den Umfang der sich einstellenden Schädigung genau vorherzusagen und kontrollieren zu können, um ein gefährliches Versagen des Bauteils auszuschließen.

Jörg Schröder, Stefan Turek, Alexander Schwarz Alles im Fluss	66	Simulationstechniken der Strömungsmechanik in der Materials Chain Dieser Beitrag handelt von numerischen Strömungssimulationen. Heute, 200 Jahre nach ihrer Formulierung, basieren die Simulationen auf Hochleistungscomputern auf den sogenannten Navier-Stokes-Gleichungen.
Andreas Stöhr, Martin Hofmann, Rüdiger Kays Kann Star Trek Realität werden?	80	Optische Sensoren mit Terahertz-Durchblick Einen kompakten Materialsensor, der eine Vielzahl von Materialien zuverlässig erkennen kann, sich mobil einsetzen lässt und am besten auch noch gleich den genauen Ort des untersuchten Objekts erkennt, gibt es noch nicht. Aber die Entwicklungsgeschichte zeigt uns: Es besteht Hoffnung.
Heiko Wende Von Nanosäulen, Ferromagneten und Piezoelektrizität	90	Nanoskalige magnetische Hybridsysteme Für die Anwendungen magnetischer Nanostrukturen im Alltag (Datenspeicherung, Kontrastmittel in der Kernspinresonanztomographie, Hyperthermie zur Tumorbehandlung, in Ferrofluiden in Lautsprechern) werden ganz unterschiedliche magnetische Eigenschaften benötigt. Heiko Wende untersucht diese in neuen nanoskaligen magnetischen Hybridsystemen.
Daniel Stickel, Alfons Fischer, Sebastian Goeke, Dirk Biermann, Karina Geenen, Werner Theisen Gegen den Verschleiß	100	Einfluss der spanenden Oberflächenkonditionierung auf die lokale dissipierte Reibleistung hochbelasteter Funktionsflächen Durch die in diesem Artikel vorgestellte kombinierte Betrachtungsmethode lassen sich flankiert durch die Oberflächenanalyse alle Orte einer (Reibungs-)Kontaktfläche finden, bei denen entweder aufgrund der Topographie oder der Mikrostruktur Bereiche auftreten, an denen mit Verschleiß zu rechnen ist. Dies würde sofort eine gezielte Optimierung durch werkstoff- und fertigungstechnische Maßnahmen ermöglichen.
Michael Farle Aus zwei mach drei	114	Neue Funktionalitäten mittels magnetischer Nano-Hybride Zukunftsmusik wird in diesem etwas anderen Text groß geschrieben. Im Jahr 2041 machen Anna und Viktor einen Streifzug durch alle Errungenschaften, die ihnen magnetische Nano-Hybride gebracht haben.
Matthias Epple, Hubert Kuhn, Bettina Siebers, Heinz Rehage, Manfred Köller, Christina Sengstock Silberdotierte Calciumphosphat-Nanopartikel als antibakterielle Wirkstoffe	122	Synthese, Charakterisierung und biologische Wirkung Silber findet heutzutage Einsatz in einer Vielzahl von Anwendungen wie antibakteriellen Beschichtungen von Mobiltelefonen, Kühlschränken, Türklinken, antibakteriell wirksamen Kosmetika und geruchshemmenden Textilien und Sprays. Insbesondere Silber in Form von Nanopartikeln hat in den letzten 20 Jahren eine zunehmende Prominenz erlangt. In diesem Artikel geht es um Silber als antibakteriellen Wirkstoff.
ABONNEMENT	129	
HINWEISE, IMPRESSUM	130	

EDITORIAL

Liebe Leser*innen,

ist Ihnen auf dem Titel etwas aufgefallen? Nein? Dann schauen Sie noch mal genau hin! Das Logo. Klein, aber entscheidend ist der Unterschied: Sie halten die erste gemeinsame UNIKATE-Ausgabe der Universitätsallianz Ruhr (UA Ruhr) in den Händen. Hier stellen Wissenschaftler*innen der drei Ruhrgebietsuniversitäten in Duisburg-Essen, Bochum und Dortmund aktuelle Projekte vor, an denen sie gemeinsam arbeiten – von der Nanosäule bis zur modernen Schatzkarte, vom Diamanten aus dem Labor bis zur Technologie von Star Trek.

Die an diesem Heft beteiligten Forscher*innen sind Mitglieder des Profilschwerpunkts „Materials Chain“ und gehen damit einen von vielen notwendigen Schritten, um den Traum von der international führenden Werkstoffregion Ruhr zu realisieren.

Aber der Reihe nach.

Früher hieß es: Der Bergbau ist nicht eines Mannes Sache. Heute spricht man von Teamwork: Im Jahr 2007 gründeten die drei großen Universitäten des Ruhrgebiets, die Ruhr-Universität Bochum (RUB), die Technische Universität Dortmund (TU Dortmund) und die Universität Duisburg-Essen (UDE), die UA Ruhr, um gemeinsam sichtbarer, leistungs- und wettbewerbsfähiger

zu sein. Knapp 120.000 Studierende in rund 500 Studiengängen, etwa 1.300 Professor*innen sowie mehr als 300 Millionen Euro Drittmittel im Jahr verdeutlichen Potenzial und Reichweite dieses schlagkräftigen Verbunds. Übersetzt man die nüchternen Zahlen in die Möglichkeiten, die sie eröffnen, so bedeutet das: Die drei Universitäten bilden die Grundpfeiler. Lebendig ist die UA Ruhr insbesondere durch das sowohl geografisch als auch thematisch eindrucksvolle und vielfältige Umfeld aus Forschungseinrichtungen und Industrieunternehmen, durch kreative und kluge Köpfe. Kirchturmdenken hat hier keinen Platz.

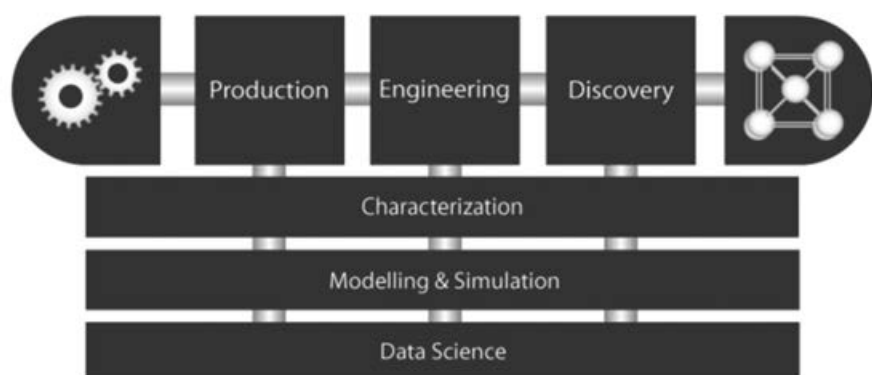
In der Materials Chain verbinden sich Vergangenheit und Zukunft des Ruhrgebiets: Innovative Werkstoffe wie nahtlose Eisenbahnreifen und nichtrostende Stähle haben die Region in früheren Zeiten stark gemacht. Auch heute noch treibt die moderne Werkstoff- und Materialforschung die Hightech-Entwicklung an. Konsequenterweise wurde daher Anfang 2015 die „Materials Chain“ als erster gemeinsamer Profilschwerpunkt der UA Ruhr ins Leben gerufen. Darunter verzahnen wir seither unsere Material-, Werkstoff- und Produktionswissenschaften, denen bei der Lösung drängender Zukunftsfragen eine

besondere Bedeutung zukommt. Ob es um witterungsbeständige Baustoffe geht, um Speichermöglichkeiten für Energie aus nachhaltigen Quellen oder um heilungsfördernde Beschichtungen bei medizinischen Implantaten: Neue Materialien und Werkstoffe ermöglichen einen nachhaltigen Umgang mit Ressourcen und werden in der Energieversorgung, Mobilität oder Medizin dringend benötigt. Unser gemeinsames Ziel ist es, das Ruhrgebiet als Region der Werkstoffwissenschaften national und international stärker zu etablieren und einen gemeinsamen Studienraum mit hochschulübergreifender Lehre zu gestalten. Denn die Materials Chain ist einmalig in Deutschland. Sie deckt nahezu alle Materialklassen – ob Metall, Keramik oder Kunststoff – und die gesamte Wertschöpfungskette ab. Hier ist die Analytik von Materialien auf atomarer Ebene ebenso möglich wie die Optimierung produktionstechnischer Anlagen.

Die Basis hierfür bildet die exzellente und kooperative Forschung, die sich unter anderem in zahlreichen kooperativen Projekten der DFG, beispielsweise den Sonderforschungsbereichen, oder EU-geförderten Projekten zeigt. Generell gliedert sich der Profilschwerpunkt „Materials Chain“ in sechs große Forschungsbereiche (siehe Abb.).

Von der Entdeckung bis zur Anwendung: Von ersten Proben eines neuentdeckten Materials über die Optimierung der Struktur, der Eigenschaften und der Verarbeitungstechniken bis zum fertigen Prototypen eines marktreifen Produkts. Experimentelle Charakterisierung, Modellierung und Simulation sowie die Datenanalyse begleiten die Kette vom Atom bis zur angewandten Technologie bzw. zum finalen Bauteil.

Quelle: Materials Chain





Wissenschaftler*innen aus Chemie, Physik, Biologie, den Ingenieurwissenschaften und der Medizin kooperieren von der Grundlagenforschung über die Funktionalisierung bis hin zum Bau von Prototypen. Sie ergänzen sich in Methoden zur Charakterisierung, Modellierung und Simulation und in der Datenanalyse.

Die interdisziplinäre Kooperation ermöglicht es, Materialien ganzheitlich zu erforschen. Die umfassende Expertise der beteiligten Universitäten wird durch die Zusammenarbeit mit außeruniversitären Einrichtungen noch ergänzt. Die UA Ruhr arbeitet schon lange mit Partnern im regionalen Umfeld zusammen und will diese ebenfalls in das Netzwerk integrieren. Langjährig auf diesem Gebiet etabliert ist zum Beispiel die Kooperation mit drei Max-Planck-Instituten –

für Eisenforschung in Düsseldorf und für Kohlenforschung sowie für chemische Energiekonversion in Mülheim. Fachhochschulen der Region sollen ebenfalls miteinbezogen werden.

Für die Zukunft stellt sich die UA Ruhr mit der Materials Chain als international sichtbarer und konkurrenzfähiger Verbund auf: Dieser wirkt profilbildend für die ganze Region. Eine solch starke Positionierung können die einzelnen Standorte nur gemeinsam erzielen, da sie durch die Verknüpfung ihrer komplementären Forschungsexpertisen die „kritische Masse“ im internationalen Wettbewerb erreichen. Aus dem breit gefächerten Profilschwerpunkt ergeben sich zahlreiche Projekte, die in den unterschiedlichsten Förderprogrammen gute Chancen haben. Das Potenzial der Materials Chain in

vernetzter Lehre und Forschung ist mannigfaltig – und noch lange nicht erschöpft. Hierbei kommt dem Mercator Research Center Ruhr, kurz MERCUR, eine besondere Bedeutung zu. Im Jahr 2010 hat die Stiftung Mercator zusammen mit den drei Ruhrgebietsuniversitäten das Research Center gegründet. Es fördert insbesondere bi- und trilaterale Projekte zwischen den Standorten und standortübergreifende Professuren. Bislang wurden mehr als 170 zumeist kooperative Forschungs- und Lehrprojekte mit über 20 Millionen Euro gefördert. Die Materials Chain profitiert dabei enorm von den Strukturen, die in den vergangenen Jahren, auch durch die Unterstützung von MERCUR, gewachsen sind.

In dieser besonderen UNIKATE-Ausgabe sind alle vorgestellten Projekte kooperativ. Das

bedeutet: Wissenschaftler*innen von zwei oder sogar allen drei Universitäten forschen gemeinsam zu einem Thema. Die Themenvielfalt in diesem Heft spiegelt somit auch die wissenschaftliche Breite und Expertise der Materials Chain wider: So geht es zum Beispiel um die Entwicklung nanostrukturierter Materialien zur Leistungssteigerung von Lithium-Ionen-Batterien, die in Smartphones oder Elektroautos zum Einsatz kommen (S. 10). In der Zusammenarbeit von Materialforschung und Informatik steht eine virtuelle Bibliothek für innovative Materialien im Fokus: mit wenigen Angaben zum geeigneten Werkstoff (S. 80).

Apropos geeignet: Dass Silber schon in der Antike wegen seiner antibakteriellen Wirkung verwendet wurde, ist bekannt. Aber wie groß ist das therapeutische Fenster wirklich? Dieser Frage widmet sich ein weiteres Projektteam (S. 122). Um Flugzeuge und Windkraftanlagen geht es dagegen in einem Projekt, das Schädigungsprozesse am Computer simuliert. Die Forscher*innen entwickeln ein Modell, das schon im Voraus zeigt, an welchen Stellen optimiert werden muss (S. 60).

Dieses sind nur einige Beispiele für Forschungsprojekte, die Sie in diesen UNIKATEN finden. Bei der Lektüre werden Sie zum einen feststellen, wie vielfältig, bunt, exzellent und spannend die Materialforschung in der UA Ruhr ist. Zum anderen werden Sie erahnen, wie viel „Manpower“, Kreativität, Expertise und wissenschaftliche Infrastruktur der Verbund zu bieten hat. Diese Breite und die Expertise erlaubten es uns, ganze Prozessketten zu untersuchen und zu verbessern.

„[Denn] wären wir in der Lage, die Energie des Sonnenlichtes vollständig in einer lagerbaren Form zu speichern, dann könnten wir in nur einer Stunde genug Ressourcen ansammeln, um den weltweiten Energiebedarf eines ganzen Jahres zu decken.“ (S. 32)

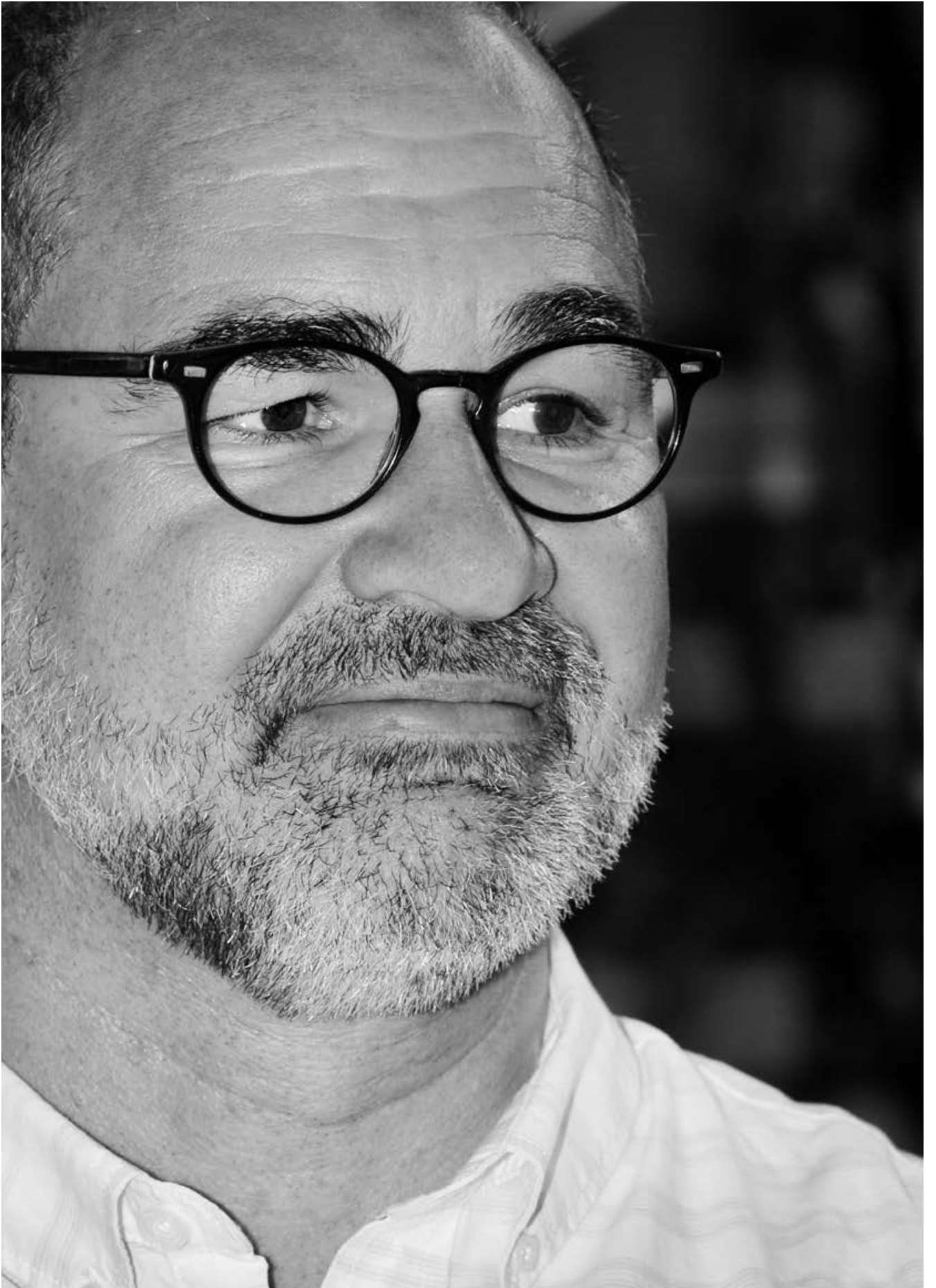
Noch Fragen?

Jörg Schröder
(Universität Duisburg-Essen)

Ralf Drautz
(Ruhr-Universität Bochum)

Wolfgang Tillmann
(Technische Universität Dortmund)

(Wissenschaftliche Koordinatoren
der Materials Chain)



Hartmut Wiggers. Foto: Max Greve

Unternehmen und Forschungseinrichtungen arbeiten weltweit an der Erhöhung der Kapazität von Aktivmaterialien, den Komponenten der Batterie, die innerhalb der Elektroden für die Speicherung der elektrischen Energie zuständig sind. Für Anode und Kathode sind inzwischen Materialien bekannt, die deutlich höhere Kapazitäten ermöglichen als bisher. Ihre potenzielle Nutzung hängt jedoch ganz wesentlich davon ab, inwieweit sich diese Materialien stabil und zuverlässig einbauen lassen.

Neuartige Anoden vervielfachen Energiespeicherkapazitäten

Silizium-Kohlenstoff-Komposite

als Speichermaterialien für Hochleistungs-Lithium-Ionen-Batterien

Von Hartmut Wiggers und Christof Schulz

Der zunehmende Energiebedarf von portablen Geräten des täglichen Lebens als auch die – politisch gewollte – Steigerung der Zahl von Fahrzeugen mit teil- oder vollelektrischem Antrieb stellt die Hersteller von wieder aufladbaren Batterien vor die Herausforderung, bei möglichst unveränderter Baugröße und gleichbleibendem Gewicht immer mehr Energie in den Batterien zu speichern. Nahezu alle Anwendungen basieren dabei auf Lithium-Ionen-Batterien (LIBs), die sich aufgrund zahlreicher Vorteile wie Langlebigkeit, Baugröße, Speicherdichte und Zuverlässigkeit im

Vergleich zu anderen Systemen inzwischen nahezu flächendeckend durchgesetzt haben. In einer Batterie, so auch in Lithium-Ionen-Batterien, werden die beiden Pole der Batterie (Anode und Kathode, auch als Elektroden bezeichnet) so miteinander kombiniert, dass zwischen ihnen Ionen, bei LIBs eben Lithium-Ionen, hin- und hertransportiert werden. Diese werden durch Elektronen ge- und entladen, die zeitgleich durch einen extern angeschlossenen Verbraucher oder ein Ladegerät in die eine oder andere Richtung transportiert werden. Die Elektroden stehen über einen

lithiumhaltigen Elektrolyten in Kontakt, der den entsprechenden Ionen-Transport gewährleistet. Zur Vermeidung eines elektrischen Kurzschlusses innerhalb der Batterie werden Anode und Kathode über eine elektrisch isolierende, poröse und ionendurchlässige Membran (Separator) voneinander getrennt.

Nach wie vor besteht ein großer Bedarf an einer Erweiterung der Speicherdichte, bei der Optimierung von Bauformen und der Größenreduktion von passiven Bauteilen wie Einhausung und Stromableiter sind jedoch schnell technische Grenzen erreicht. Somit werden andere Maß-

nahmen erforderlich, um die Kapazität der Batterien weiter zu steigern. Daher arbeiten Unternehmen und Forschungseinrichtungen weltweit an der Erhöhung der Kapazität von Aktivmaterialien, den Komponenten der Batterie, die innerhalb der Elektroden für die Speicherung der elektrischen Energie zuständig sind. Für Anode und Kathode sind inzwischen Materialien bekannt, die deutlich höhere Kapazitäten ermöglichen als bisherige Systeme, ihre potenzielle Nutzung hängt jedoch ganz wesentlich davon ab, inwieweit sich diese Materialien stabil und zuverlässig einbauen lassen.

Auch einige Forschungseinrichtungen an den Ruhrgebiets-Universitäten bearbeiten das Thema Materialien für Lithium-Ionen-Batterien entlang der gesamten Prozesskette. In zahlreichen Projekten, die unter anderem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, dem Land NRW (kofinanziert über die EU) und dem Mercator Research Center Ruhr (MERCUR) finanziert worden sind, erforschen Wissenschaftler*innen des Instituts für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) an der Universität Duisburg-Essen, des Zentrums für Elektrochemie an der Ruhr-Universität Bochum und des Zentrums für Brennstoffzellentechnik (ZBT) in Duisburg die Herstellung, Verarbeitung und Nutzbarmachung neuer Materialien für Anoden und Kathoden. Dabei wird sowohl die gesamte Prozesskette vom Aktivmaterial bis zur nahezu fertigen Batterie abgedeckt, als auch eine umfassende Analytik der Materialien auf Eignung und Stabilität durchgeführt. Ein Schwerpunkt des IVG liegt dabei auf der Herstellung und Prozessierung von Aktivmaterialien für die Anode auf Basis von Silizium. Dieses Material ist in der Lage, die Speicherkapazität der Anode im Vergleich zu bisher eingesetzten Komponenten zu vervielfachen. Dass es dabei mit der reinen Herstellung des Siliziums selbst nicht getan ist, soll im Folgenden am Bei-

spiel der komplexen Prozesskette bis zu einer fertigen Batterie aufgezeigt werden.

Herstellung der Aktivkomponente

Die in vielen Jahren am IVG erarbeitete Expertise zur Herstellung von spezifischen Silizium-Qualitäten als Kernkomponente zukünftiger Anoden ist Ausgangspunkt zur Erforschung neuer Batteriematerialien[1,2]. Silizium bietet im Vergleich zu heutigen Aktivmaterialien – im Wesentlichen Graphit – den Vorteil, dass es sowohl eine deutlich höhere volumetrische (volumenbezogene) als auch gravimetrische (massebezogene) Speicherdichte als Graphit aufweist. In Zahlen: Bezogen auf die eingesetzte Masse speichert reines Silizium zehnmals mehr Lithium als Graphit. Dieser immens erscheinende Gewinn zur Speicherung von Lithium relativiert sich zwar dadurch, dass die Gegenelektrode (Kathode) die enormen Mengen an Lithium bereitstellen muss, was mit den bisherigen konventionellen Materialien, beispielsweise Lithium-Eisenphosphat (LFP) oder Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC) nur begrenzt möglich ist; nichtsdestotrotz sind sich Forscher und Batterieunternehmen einig, dass Silizium in Zukunft zu einem wichtigen Bestandteil von Lithium-Ionen-Batterien werden wird.

Forschungsergebnisse zur Verwendung von Silizium zeigen, dass das Material für die Verwendung in Batterien jedoch einige Voraussetzungen erfüllen muss. So ist es zwingend erforderlich, dass sich die Größe der Primärpartikel – das sind die kleinsten Baueinheiten, aus denen Partikel aufgebaut sein können – in einem Größenbereich um die einhundert Nanometer bewegen muss. Sind die Primärpartikel deutlich größer, so entwickelt sich wegen einer Volumenänderung bei der Speicherung von Lithium im Silizium-Gerüst eine so hohe mechanische Spannung, dass die Partikel zerbrechen. Dieses Problem besteht bei ausreichend

kleinen Primärpartikeln nicht mehr, da diese deutlich flexibler sind weil sie mechanische Spannung über die vergleichsweise große Partikeloberfläche abbauen können. Dies ließe vermuten, dass noch kleinere Primärpartikel hier von Vorteil wären, was aber nicht der Fall ist. Grund ist die mit abnehmender Partikelgröße stark zunehmende Anzahl an oberflächennahen Siliziumatomen. Diese tragen nicht zur Speicherung bei. Beträgt der Anteil der inaktiven Siliziumatome bei Primärpartikeln mit 100 Nanometern Durchmesser nur 1,5 Prozent, so steigt er für Partikel mit einem Durchmesser von 20 Nanometern bereits auf 7,5 Prozent, 10 Nanometer-Partikel weisen schon eine Anzahl an Oberflächenatomen von 14 Prozent auf.

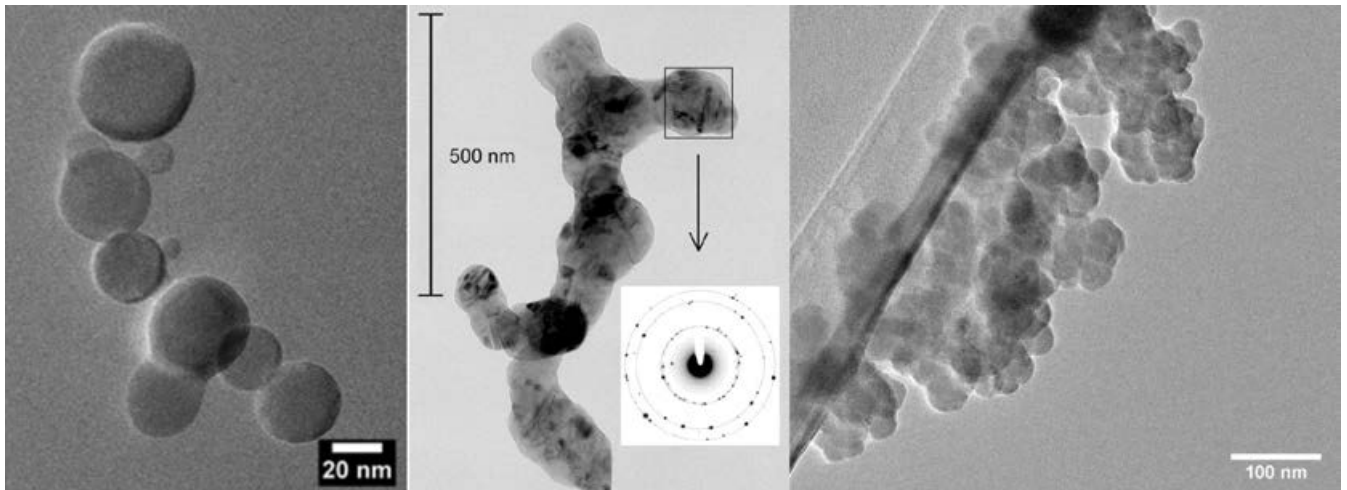
Beim wiederholten Laden und Entladen tritt außerdem ein parasitärer Effekt an der Partikeloberfläche auf: Das zunehmende Wachstum einer für die Speicherung ebenfalls inaktiven Grenzschicht mit dem Elektrolyten (Solid-Electrolyte Interphase, SEI), die sich auf die Langzeitstabilität auswirkt; dazu später mehr.

Als weiteres Ergebnis langjähriger Forschung an Silizium für den Einsatz in Lithium-Ionenbatterien wurde erkannt, dass amorphe Partikel im Vergleich zu kristallinen Vorteile bieten. Beim ersten Laden und Entladen der Batterie entsteht amorphes Silizium – kristallines Material wird daher beim ersten Ladezyklus stark verändert und kann dabei strukturellen Schaden nehmen; amorphes Material verändert dagegen im Wesentlichen nur sein Volumen. Darüber hinaus zeigen einige Arbeiten, dass auch eine Dotierung des Siliziums mit Fremdatomen von Vorteil sein kann, hier sind die Ergebnisse aber noch uneinheitlich.

Die oben genannten Anforderungen an Silizium für Lithium-Ionen-Batterien lassen sich in idealer Weise in einem Gasphasensyntheseprozess umsetzen. Dabei wird ein gasförmiger Ausgangsstoff – in unserem Fall Monosilan, SiH_4 –



Christof Schulz. Foto: Max Greve



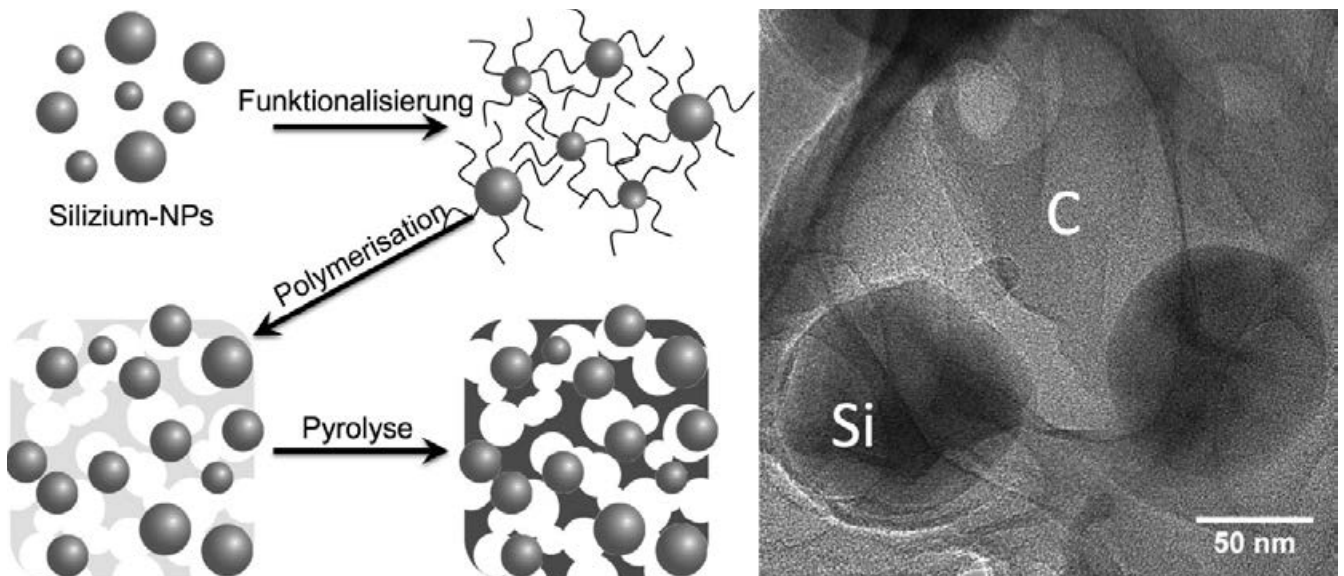
(1) Siliziumnanopartikel aus der Gasphasensynthese: Von links: nicht aggregierte, sphärische und kristalline Partikel aus der Plasmasynthese, kristalline Aggregate (Mitte) und amorphe Aggregate (rechts) aus dem Heißwandreaktor.
Quelle: eigene Darstellung

durch thermische Energie unter Bildung von Silizium und Wasserstoff zersetzt. Im Laborprozess wird der Wasserstoff verbrannt, in einer technischen Anlage kann er in einem Kreislauf wieder zur Herstellung von Monosilan verwendet werden. Das IVG verfügt über verschiedene Gasphasenreaktoren, die je nach Prozessbedingungen wie Druck und Temperatur sowohl die Herstellung von kristallinem als auch von amorphem Material ermöglichen. Darüber hinaus lässt sich direkt im Syntheseprozess durch Zugabe von

weiteren gasförmigen Komponenten wie beispielsweise Diboran (B_2H_6) eine direkte Dotierung während des Herstellprozesses realisieren, so dass die vorhandene Technologie in idealer Weise die Synthese einer geeigneten Aktivkomponente ermöglicht. Abbildung (1) zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Auswahl von Siliziumnanopartikeln (Silizium-NPs), die in unterschiedlichen Reaktoren am IVG synthetisiert worden sind. Je nach Prozessbedingung lässt sich nahezu alles, von kleinsten, kristallinen bis

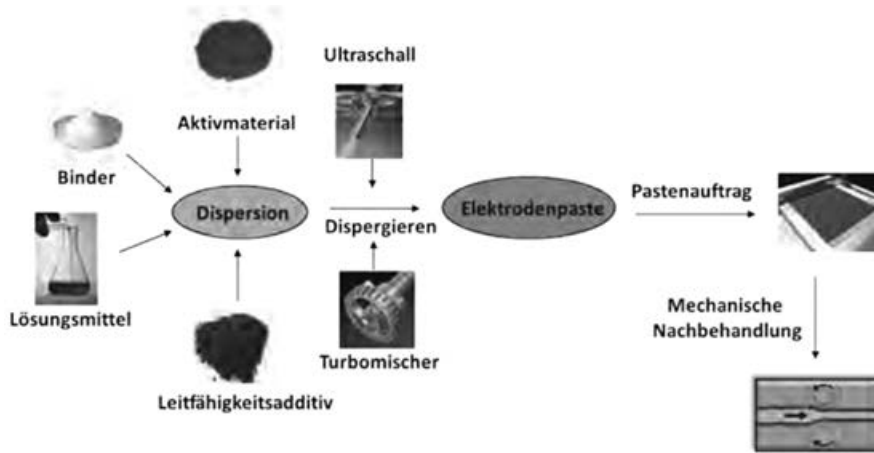
zu größeren, kristallinen oder amorphen Aggregaten herstellen.

Beim wiederholten Laden und Entladen bildet sich an der Oberfläche der Siliziumnanopartikel eine Grenzschicht, die sogenannte SEI. Sie entsteht dadurch, dass sich bei dem zum Laden der Batterie angelegten Potenzial ein Teil des Elektrolyten an der Partikeloberfläche zersetzt und mit dieser reagiert. Dieser Prozess ist nicht erwünscht und muss so weit wie möglich unterdrückt werden. Darüber hinaus dehnen sich die Partikel,



(2) Schemazeichnung zur Herstellung poröser Si/C-Kompositmaterialien (links) und Elektronenmikroskopie-Aufnahme (rechts) des hergestellten Produktes.

Quelle: eigene Darstellung



(3) Schemazeichnung zur Verarbeitung von Aktivmaterialien zu gedruckten Schichten.
Quelle: Unikate 43 (2013), S. 95

wie oben beschrieben, beim Laden der Batterie aus, während sie sich beim Entladen wieder zusammenziehen. Dieses Verhalten erfordert die Verarbeitung der Nanopartikel in der Form, dass zum einen die Volumenveränderung möglich ist, zum anderen die mechanische Integrität der Partikel und die ihrer Umgebung darunter nicht leidet. Dazu wurde eine Strategie entwickelt, die diesen Forderungen Rechnung trägt. Grundidee des patentierten Verfahrens ist die Einbettung der Partikel in einem porösen, schwammartigen und elektrisch leitfähigen Gerüst. Dieses gewährleistet sowohl den notwendigen Platz für die Volumenänderung als auch den Zutritt von Lithium-Ionen und die elektrische Anbindung der Partikel innerhalb der Elektrode. Zur Herstellung eines geeigneten Gerüsts werden gängige flüssige Chemikalien (Styrol und Divinylbenzol) zu porösem Polystyrol umgesetzt. Um dabei eine gleichmäßige Einbettung der Siliziumpartikel zu erreichen, müssen diese bereits homogen in der flüssigen Ausgangsmischung verteilt sein. Eine solche homogene Verteilung erreicht man dadurch, dass man die Partikel an ihrer Oberfläche dem Styrol möglichst ähnlich macht, um so eine gute Dispergierung zu gewährleisten. Ein etabliertes Verfahren ist die Oberflächenfunktionalisierung von Partikeln, die auch hier Verwendung

findet. Es dient dazu, Oberflächen hydrophob oder hydrophil, oleophob oder oleophil zu machen. Im Fall der Siliziumnanopartikel wird die Oberfläche mit langkettigen Kohlenwasserstoffmolekülen zur Reaktion gebracht, um diese oleophil zu machen und somit eine homogene Dispergierung in der Styrol/Divinylbenzol-Mischung zu erzielen (siehe Schemazeichnung in Abb. 2).

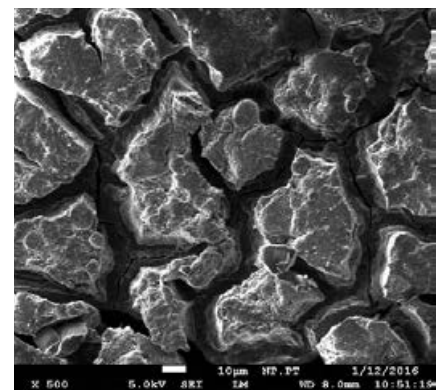
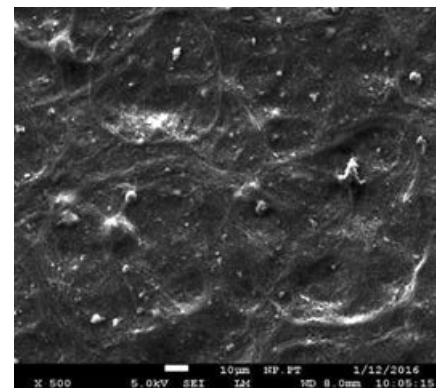
In einem anschließenden Heizschritt wird das poröse Polystyrolgerüst zu Kohlenstoff verkocht (pyrolysiert), wobei sowohl die Gerüststruktur als auch die Siliziumnanopartikel erhalten bleiben. Die Bildung von Siliziumcarbid, die bei Temperaturen ab etwa 850°C einsetzt, muss dabei in jedem Fall vermieden werden, weil ansonsten die erforderlichen Eigenschaften für ein funktionales Anodenmaterial erheblich beeinträchtigt würden.

Herstellung von Elektrodenschichten

Zur Herstellung von Elektrodenschichten ist es erforderlich, dass die Aktivmaterialien für Kathode und Anode mit hoch leitfähigen Materialien, einem Binder und Lösungsmitteln gemischt und zu homogenen Dispersionen verarbeitet werden (siehe Abb. 3).

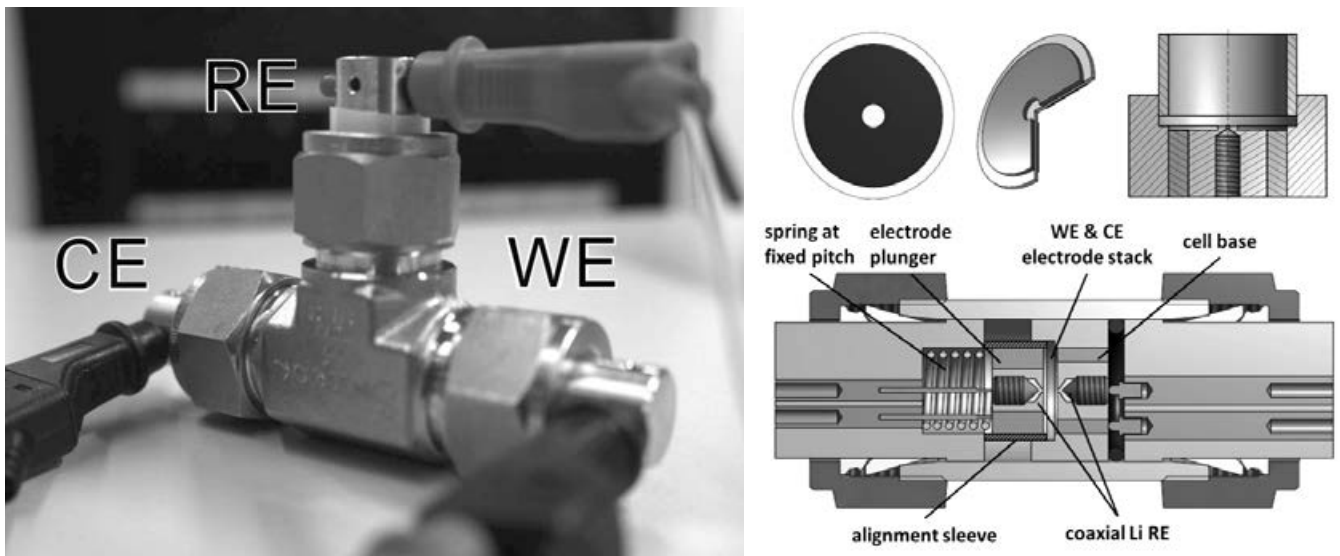
In einem anschließenden Druckprozess erfolgt die Auftragung auf

den sogenannten Stromableiter, eine Metallfolie aus Kupfer oder Aluminium. Der Zusatz eines Leitfähigkeitsadditivs zur Dispersion ist erforderlich, um den Innenwiderstand der Batterie durch Ohmsche Verluste zu minimieren, die beim Laden und Entladen in Wärme umgesetzt würden. Hier wird unter anderem auch der Einsatz neuartiger Stoffe wie Kohlenstoff-Nanoröhren oder Graphen untersucht. Besondere Aufmerksamkeit gilt neben den Leitfähigkeitsadditiven auch den Bindersystemen. Diese sind sowohl für die mechanische Integrität der gedruckten Elektroden als auch für die Haftung auf dem Stromableiter verantwortlich und müssen im besonderen Fall Silizium-basierter Elektroden auch die enormen Volumenveränderungen beim Laden und Entladen tolerieren. Sind die Voraussetzungen für eine dauerhafte mechanische Beständigkeit nicht gewährleistet, so brechen die Elektroden wie in Abbildung (4)



(4) Elektrode aus Silizium vor (oben) und nach dem Durchlaufen von 140 Lade-/Entladeprozessen.

Quelle: eigene Darstellung



(5) Testzelle für elektrochemische Charakterisierungen. Links: klassische Swagelok® T-Zelle; rechts: Schema einer Messzelle mit koaxialer Referenzelektrode.

Quelle: S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann and F. La Mantia, *Electrochem. Commun.*, 2012, 22, 120–123

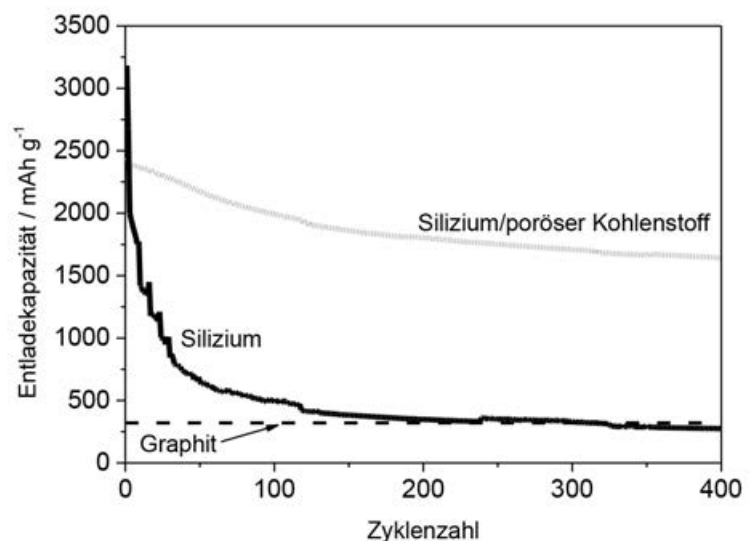
dargestellt auseinander, verbunden mit einem entsprechend schnellen Kapazitätsverlust.

Je nach Anforderung an die Eigenschaften der Batterie (Hochstromfähigkeit beziehungsweise hohe Speicherkapazität) beträgt die Schichtdicke der Elektroden wenige zehn bis zu wenige hundert Mikrometer. Zur Herstellung homogener Schichten ist es daher notwendig, dass die eingesetzten Feststoffe wie das Leitfähigkeitsadditiv und das Aktivmaterial ausreichend fein dimensioniert sind, dass sie die Herstellung solch dünner Schichten nicht stören. Dies erfordert, dass die Teilchengrößen der Feststoffe einen Wert von 20 μm nicht überschreiten. Da die Produkte aus der oben beschriebenen Pyrolyse typischerweise deutlich größere Strukturen aufweisen, ist ein Mahlschritt unvermeidbar. Dabei ist es wichtig, dass die mühsam hergestellte poröse Gerüststruktur erhalten bleibt und die Zusammensetzung des Aktivmaterials nicht verändert wird. Ein Mahlprozess mit geringem Energieeintrag in einer Planetenmühle hat sich als erfolgreich und kostengünstig erwiesen, wobei sich die Pyrolyseprodukte aufgrund ihrer porösen Struktur vergleichsweise einfach zerkleinern lassen.

Elektrochemische Testung

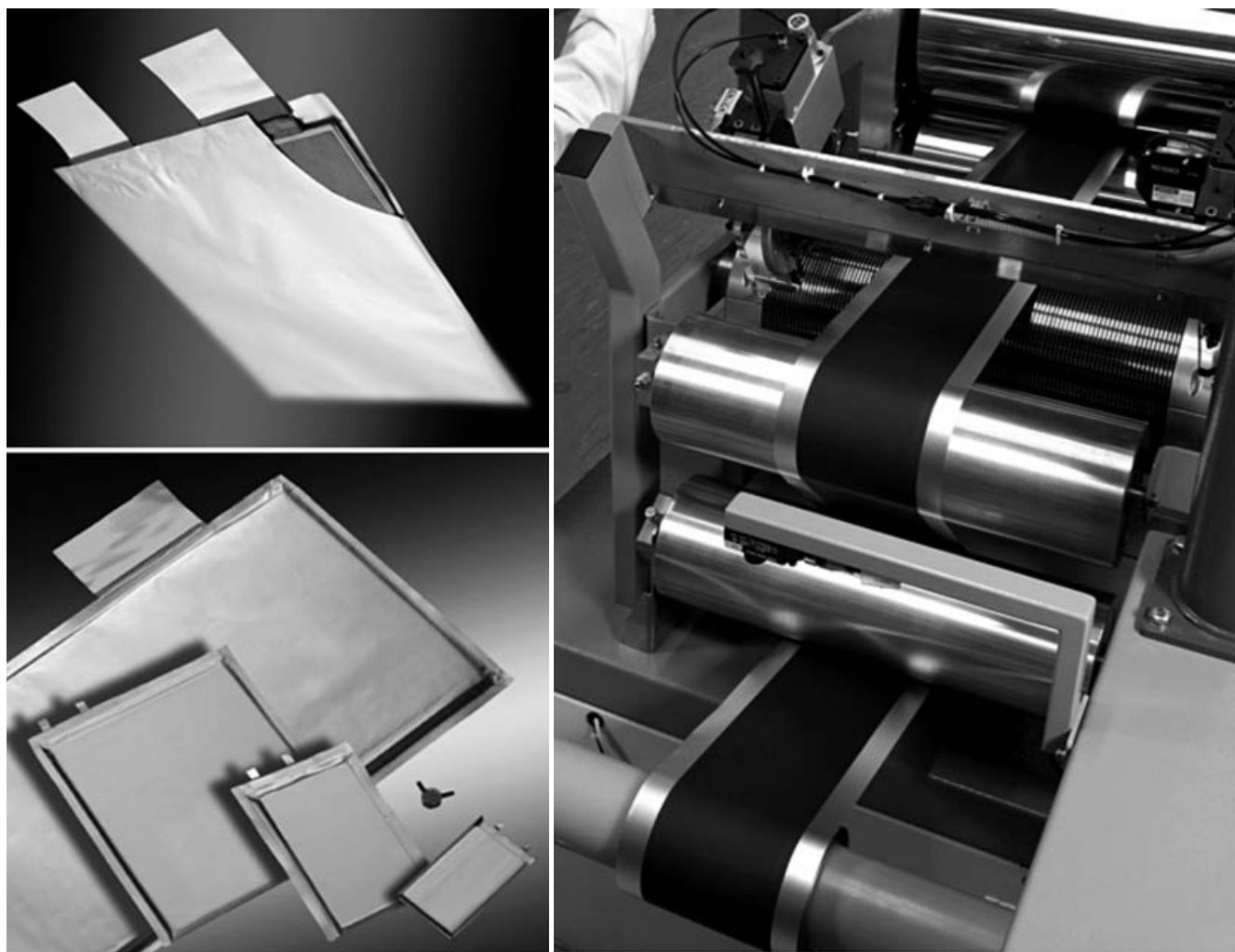
Erst nach Abschluss aller zuvor beschriebenen Prozessschritte lässt sich beurteilen, inwieweit sich die zu Beginn hergestellten Siliziumpartikel für eine Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien eignen. Dazu finden zunächst sogenannte Halbzellentests statt, bei der die Gegenelektrode (Counter Electrode, CE) aus metallischem Lithium besteht, die Arbeitselektrode (Working Electrode, WE) ist das zu untersuchende

Kathoden- oder Anodenmaterial. Entsprechende Tests finden an der Ruhr Universität Bochum (RUB) statt. Der Lehrstuhl für Analytische Chemie der RUB verfügt über jahrzehntelange Erfahrung in der Charakterisierung elektrochemischer Prozesse, wie sie in zahlreichen Bereichen wie Sensorik, Elektrokatalyse oder Li-Ionen-Batterien zu beobachten sind. Untersuchungsmethoden wie die Cyclovoltammetrie und insbesondere die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) erwie-



(6) Entladekapazität für eine Elektrode aus Silizium und eine aus porösem Si/C-Kompositmaterial im Vergleich zu Graphit.

Quelle: eigene Darstellung



(7) Pouchzelle mit einem Zellpaar (oben links), Pouchzellen mit gestapelten Zellpaaren (unten links) und Beschichtungsanlage zum Drucken der Aktivmaterialien auf den Stromabnehmer (rechts).

Quelle: © Fraunhofer Institut für Siliziumtechnologie

sen sich in den letzten Jahren für die Materialcharakterisierung als ausgesprochen hilfreich, da durch Anregung der Arbeitselektrode mit einem kleinen Wechselspannungssignal zerstörungsfrei viele der oben genannten Parameter ermittelt werden können. Dazu wurde für die Untersuchung der Detailprozesse in Batterieelektroden eine einzigartige Messgeometrie mit koaxialer Referenzelektrode (Reference Electrode, RE) entwickelt, die Asymmetrieffekte, wie sie bei klassischen Drei-Elektroden-Messungen in sogenannten Swagelok® T-Zellen (siehe Abb. 5 links) auftreten, vermeidet. So ist es mit dieser Zelle möglich, Elektroden einfach, vollständig und zuverlässig für die Materialentwicklung zu charakterisieren.

Dass das Konzept der porösen, leitfähigen Matrix zur Einbettung der Siliziumpartikel funktioniert, zeigt sich eindrucksvoll an den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen. Dazu werden die hergestellten Elektroden in die oben beschriebenen Testzellen eingebaut und einem Langzeittest unterzogen, indem sie wiederholt ge- und entladen werden. Die Anzahl der Lade-/Entladezyklen bis zum Abfall der Kapazität auf 80 Prozent des Anfangswertes wird dabei als Zykluslebenszeit definiert. Batterien für mobile Geräte müssen dabei eine Lebenszeit von einigen hundert Zyklen aufweisen, Batterien für Anwendungen in der Elektromobilität sogar einige tausend. Wie in Abbildung (6) unschwer zu erkennen ist, behalten Elektroden aus dem

Kompositmaterial auch nach einigen hundert Zyklen eine Kapazität, die mehr als viermal höher ist als die des konventionellen Materials Graphit. Elektroden aus unbehandeltem Silizium versagen dagegen bereits nach wenigen Zyklen.

Anwendungsnahe Untersuchungen in Vollzellen

Nach erfolgreichen Halbzellentests stehen als nächstes Untersuchungen in Vollzellen, das heißt in realen Batteriezellen an. Dazu werden einzelne Zellpaare untersucht, die in einer gasdichten Verpackung zusammengelegt und darin eingeschweißt werden (sogenannte Pouchzellen, siehe Abb. 7, oben links). Diese Form der Batterie kennt

inzwischen jede*r aus dem Mobiltelefon, dort sind jedoch nicht nur einzelne Zellpaare sondern ganze Stapel von Zellpaaren parallel zusammengeschaltet (Abb. 7, unten links). Wie bei der Herstellung der Elektroden für die kleinen Halbzellentests werden auch hierfür die Elektrodenmaterialien aus Dispersion gedruckt, wobei – wie bei der industriellen Fertigung – kostengünstige Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren (siehe Abb. 7, rechts) zum Einsatz kommen.

Erst bei diesen Tests zeigt sich, ob das Gesamtsystem Batterie auf Basis der neuen Materialien funktioniert. Dabei spielt neben den Erkenntnissen bezüglich neuer Materialien auch die Erfahrung in der Prozessierung, Weiterverarbeitung und dem Bau von Batteriezellen eine ganz erhebliche Rolle für die erfolgreiche Weiterentwicklung.

Ausblick

In den letzten Jahren haben die Forschungsarbeiten an der Universität Duisburg-Essen in Kooperation mit benachbarten Partnern, besonders auch im Rahmen der Universitätsallianz Ruhr (UA Ruhr), einen erheblichen Fortschritt gebracht. Silizium-haltige Nanocomposite wurden systematisch erforscht und Herstellungsverfahren entwickelt. Trotz der Erfolge bleibt noch einiges an erkenntnisgetriebener Verbesserung der Materialien zu leisten, wobei dies nicht ohne eine intensive Zusammenarbeit von Wissenschaftler*innen aus unterschiedlichen Disziplinen zu bewerkstelligen ist. Nur die detaillierte Untersuchung der komplexen Prozesse, die zum langsamen Abbau der Kapazität führen, wird hier zu einem detaillierten Verständnis führen. Dabei kommt der intensiven Zusammenarbeit von Materialwissenschaftler*innen und Expert*innen in der Untersuchung elektrochemischer Detailprozesse eine zentrale Bedeutung zu. Nur auf Basis der Erkenntnis, wie sich Materialien so optimieren lassen,

dass sie den Abbauprozessen widerstehen, wird sich langfristig ein Einsatz der Materialien für die Elektromobilität abzeichnen.

Summary

The increasing demand for portable electronics as well as the politically backed rise in electric vehicles requires new, advanced materials for improved battery systems. For this reasons, scientists as well as industry face the challenge to further boost capacity and performance beyond the actual state of the art. Nowadays, almost all electrical high-energy and high-power storage systems are based on lithium-ion batteries. A change in technology is not foreseeable yet and materials for next-generation batteries need to be compatible with the existing systems. Several institutes located at the universities in the Ruhr area such as the Institute for Combustion and Gas Dynamics (IVG) at the University of Duisburg-Essen, the Center for Electrochemical Sciences the Ruhr University Bochum and the Fuel Cell Research Center (ZBT) are engaged in battery research along the process chain. Their activities cover the range from materials development and processing all the way to manufacturing complete battery cells. A specific focus is on the development and electrochemical characterization of new active anode and cathode materials. Based on newly developed silicon/carbon composite materials, highly promising active components have been identified and synthesized for next-generation lithium-ion batteries.

Danksagungen/Literatur

Die Autoren danken Ingo Plümel, Hans Orthner, Yee Hwa Sehlleier, Lisong Xiao und Sascha Dobrowolny für ihre Unterstützung.

[1] L. Xiao, Y. H. Sehlleier, S. Dobrowolny, H. Orthner, F. Mahlendorf, A. Heinzel, C. Schulz and H. Wiggers, *Chemelectrochem*, 2015, 2, 1983–1990.

[2] Y. H. Sehlleier, S. Dobrowolny, I. Plümel, L. Xiao, F. Mahlendorf, A. Heinzel, C. Schulz and H. Wiggers, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46, 229–239.

[3] S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann and F. La Mantia, *Electrochem. Commun.*, 2012, 22, 120–123.

Die Autoren

Hartmut Wiggers studierte von 1983 bis 1989 Chemie an der WWU Münster und der TH Darmstadt mit den Schwerpunkten Festkörperchemie und Elektrochemie. Von 1990 bis 1998 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der damaligen Universität Essen und promovierte 1993 mit dem Thema „Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von mit Silber-Clustern belegten Antimonaten mittels Impedanzspektroskopie“. 1998 wechselte Wiggers an die damalige Universität Duisburg und hat den Ausbau des Bereichs Nanopartikelsynthese am Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) vorangetrieben. Seit 2001 ist er Leiter der Abteilung Nanopartikelsynthese und habilitierte 2015. Hartmut Wiggers ist wissenschaftlicher Berater am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) in Duisburg und war maßgeblich verantwortlich für die Einrichtung und den Aufbau des Bereichs Nano-Energie & Nanopartikelsynthese. Seit einigen Jahren beschäftigt er sich mit Materialien für Batteriesysteme und ist seit 2012 Mitglied des Direktoriums des Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT).

Christof Schulz studierte von 1989 bis 1994 Chemie in Karlsruhe und war von 1994 bis 1997 wissenschaftlicher Assistent im Physikalisch-Chemischen Institut (PCI) an der Universität Heidelberg. Er promovierte 1997 mit dem Thema „Entwicklung und Anwendung eines laserinduzierten Fluoreszenzverfahrens zur quantitativen Bestimmung momentaner Stickoxidverteilungen in Verbrennungsmotoren“. Von 1997 bis 2004 war Schulz Leiter der Abteilung „Lasordiagnostik in Verbrennungsprozessen“ am PCI und habilitierte 2002. Währenddessen brachten ihn zahlreiche Forschungsaufenthalte an die Stanford University: von 2000 bis 2002 als Visiting Scholar und 2002 bis 2004 als Consulting Associate Professor. Seit Juli 2004 ist er Leiter der Arbeitsgruppe Reaktive Fluide am Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) der Universität Duisburg-Essen mit etwa 45 wissenschaftlichen Mitarbeiter*innen. Christof Schulz war von 1991 bis 94 Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes, erhielt 2014 den Leibniz-Preis der DFG, 1999 den Freudenberg-Preis der Heidelberger Akademie der Wissenschaften

und den 1. Preis des BMW Scientific Award. Er ist Editor-in-Chief von Progress in Energy and Combustion Science und Mitglied der Editorial Boards von Applied Physics B, Proceedings of the Combustion Institute und Powder Technology. Von 2007 bis 2010 war er stellvertretender Sprecher und von 2010 bis 2015 wissenschaftlicher Direktor des Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE). Seit 2008 ist er im wissenschaftlichen Direktorium des IUTA (Institut für Energie und Umweltforschung, Duisburg) und seit 2009 wissenschaftlicher Direktor des NanoEnergieTechnikZentrums (NETZ) in Duisburg. Seit 2007 ist er im Vorstand der deutschen Sektion des Combustion Institute und seit 2012 ebenfalls im Vorstand des (internationalen) Combustion Institute. Von 2008 bis 2016 war er gewähltes Mitglied des DFG-Fachkollegiums „Energieverfahrenstechnik“.



Mit der Frage nach Kristallgitterverunreinigungen im Diamanten beschäftigt sich dieser Text. Diese sogenannten NV-Zentren haben ein enormes Potenzial für Anwendungen wie Biosensoren für die Medizintechnik oder Quantencomputer.

Farbzentren im Kristall

NV(Stickstoff-Fehlstellen)-Zentren in hochreinen Diamant-Einkristallen

Von Nicolas Wöhlrl, Volker Buck, Ulrich Köhler und Dieter Suter

Salz, Metalle oder Schneeflocken – Kristalle begegnen uns ständig im Alltag. Obwohl sie so unterschiedlich aussehen, haben sie eine Gemeinsamkeit: Ihre Moleküle sind in Gittern angeordnet. Vor etwa hundert Jahren wurde der unendlich ausgedehnte Einkristall durch die bahnbrechenden Arbeiten Max von Laues zum Modell des Festkörpers. Einkristalle und Einkristallzucht – bis dahin eher Themen für Kristallographen – wurden nun zum Untersuchungsgegenstand von Physikern. Einer der großen Pioniere der Festkörperphysik, Robert Wichard Pohl (Erstes Physikalisches Institut der Universität Göttingen), erkannte schon früh die Bedeutung von Gitterfehlern, das heißt die Abweichungen vom perfekten Einkristall, für

die physikalischen Eigenschaften. Er prägte auch den Begriff „Farbzentrum“ (englisch F-center) für Gitterfehler, die sichtbares Licht absorbieren und emittieren und so die Farbe des Kristalls bestimmen.

Wissenschaftlich haben diesen Defekte allerdings eine weit größere Bedeutung als reine Farbzentren zu sein: So konnten Defekte im Diamantkristall jüngst sogar einen langen und erbitterten Streit in Fachkreisen der grundlegenden Quantenmechanik lösen, der einen tieferen Blick in die Struktur unserer Realität zulässt. Die Frage nach Realität und Lokalität physikalischer Größen vor einer Messung führte zu dem bekannten Disput zwischen Einstein [1] und Bohr [2], der durch die Arbeiten von Bell [3] experimentell

entscheidbar wurde. Ein endgültiger Beweis, der keine Schlupflöcher mehr offen lässt, wurde schließlich erst 2015 mittels sogenannter NV-Zentren im Diamanten zu Ungunsten Einsteins – erbracht [4].

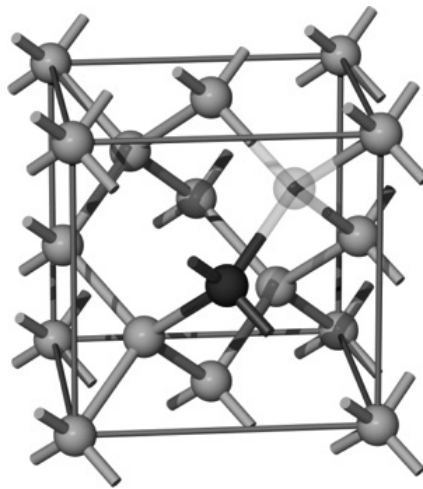
Um diese NV-Zentren soll es auch in diesem Artikel gehen. Doch was genau sind diese NV-Zentren, die einen so tiefen Einblick in die Struktur unserer Welt zulassen?

Der idealisierte Diamantkristall besteht ausschließlich aus Kohlenstoffatomen, die mit tetraedisch ausgerichteten Bindungen in einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur angeordnet sind (Diamantstruktur). Sowohl natürliche als auch synthetische Diamanten weisen allerdings Defekte und Verunreinigungen auf.

Stickstoff ist dabei das häufigste Element, das im Diamantgitter als Verunreinigung auftritt. Diamanten werden üblicherweise nach dem Maß der Verunreinigung klassifiziert. Eine wichtige Klasse ist dabei der Typ Ib, bei dem Stickstoff nicht als Agglomeration im Kristall vorliegt, sondern substitutionell, das heißt auf den Gitterplätzen, an denen sonst der Kohlenstoff sitzt. Die Kombination eines solchen Stickstoffatoms mit einer Nächsten-Nachbar-Fehlstelle (engl. vacancy) im Kristallgitter nennt man NV-Zentrum. Abbildung (1) zeigt ein solches NV-Zentrum im Diamantgitter.

Negativ geladene NV-Zentren, NV^- , sind paramagnetische (Spin = 1) Punktdefekte, die einzeln optisch oder elektrisch polarisiert und ausgelesen werden können. Das NV-Zentrum weist dabei eine starke Photolumineszenz mit der Wellenlänge $\lambda_{ZPL} = 637\text{nm}$ auf, wodurch es möglich ist, selbst einzelne NV-Zentren mittels einfacher Konfokalmikroskopie bei Raumtemperatur zu detektieren. Aufgrund der hohen Photostabilität und der langen Spin-Kohärenzzeit bei Raumtemperatur werden NV^- -Zentren für eine Vielzahl von Anwendungen erforscht. Die Kohärenzzeit ist dabei die Zeit, in der sich der Zustand der NV^- -Zentren in einem überlagerten Zwischenzustand befindet. Beispielsweise wäre sein Spin weder nach oben noch nach unten gerichtet, sondern eine Überlagerung dieser beiden Zustände. Dieser Zustand wird auch Superposition genannt. Durch eine Messung geht der Spin dann in einen der beiden klar definierten Zustände über und dieser Verlust der Superposition wird Dekohärenz genannt.

Das Potenzial für den Einsatz als Quanten-Logikschaltungen und als hochempfindliche Sensoren wurde bereits demonstriert. Durch die einfache Nachweisbarkeit, die hohe Photostabilität bei Raumtemperatur sowie die gute Bioverträglichkeit erstrecken sich die Anwendungen für einzelne NV-Zentren heute von der Verwendung als Sensor und



(1) NV-Zentrum im Diamanten. Die hellen Kugeln stellen Kohlenstoffatome dar, die dunkle Kugel den Stickstoff und die transparente die Leerstelle.

Quelle: Dieter Suter, TUD

Biomarker über die Realisierungen einzelner Qubits beziehungsweise Qubitregister bis hin zu Einzelphotonenquellen in der Quantenkryptographie. Spezielle Anordnungen von Sensoren könnten Temperaturen oder elektrische und magnetische Felder mit hoher Sensitivität und hoher Ortsauflösung messen. Das genauere Verständnis der Eigenschaften und des Verhaltens der NV-Zentren ermöglicht dabei die Optimierung im Hinblick auf spezifische Anwendungen wie Biosensoren für die Medizintechnik. Die Vorteile des hier untersuchten Materialsystems für solche Anwendungen liegen darin begründet, dass der Diamant inert und ungiftig ist.

Wo liegt die Herausforderung bei der Anwendung von NV-Zentren?

Um NV^- -Zentren im Diamant für Anwendungen wie die Quantenmetrologie (z. B. als Sensor für Temperatur oder elektrische und magnetische Felder) oder zum Ausführen von Algorithmen in der Quanteninformationsverarbeitung nutzen zu können, müssen die Defektzentren entweder sehr nah an das zu untersuchende Objekt gebracht werden oder in direkter Nähe zu anderen NV^- -Zentren sein. Die räumliche Nähe ist nötig, um eine ausreichende

Kopplung zwischen den Spin-Zuständen zu gewährleisten, da die Stärke der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der dritten Potenz des Abstandes abnimmt. Damit liegt der nutzbare Abstand in einem Bereich von wenigen Nanometern. Dies kann dadurch erreicht werden, dass NV^- -Zentren nah der Diamantoberfläche in Nanodiamanten oder Einkristallen eingebracht werden. Die Erzeugung von geeigneten oberflächennahen NV^- -Zentren mit langer Kohärenzzeit bleibt allerdings schwierig. Wie frühere Arbeiten zeigen, haben oberflächennahe Zentren kürzere Kohärenzzeiten als diejenigen im Inneren des Kristalls. In Nanodiamantkristalliten und in Einkristallen wurde ein Einfluss von paramagnetischen Zentren an der Oberfläche auf die Kohärenzzeiten gefunden. Weitere mögliche Mechanismen umfassen bewegliche Ladungen und Verunreinigungen nahe der Oberfläche sowie Kristallgitterdefekte.

Die Zahl der Defekte in natürlichen Diamanten ist zu hoch, und sie sind zu zufällig über den Kristall verteilt, um sie für technologische Anwendungen zu nutzen. Die Herausforderung dieses Projektes ist also dreigeteilt und verbindet in idealer Weise die Kompetenzen der drei UA Ruhr-Universitäten:

- zunächst werden hochreine Diamantkristalle künstlich erzeugt
- in diese Kristalle werden dann ortsaufgelöst gezielt NV^- -Zentren eingebracht
- diese werden dann optisch oder elektrisch angesteuert und ausgelesen.

Jeder einzelne dieser drei Schritte ist eine technologische und wissenschaftliche Herausforderung. Das durch die Untersuchungen geschaffene grundlegende Verständnis für die Erzeugung und Beeinflussung der Eigenschaften oberflächennaher Zentren ermöglicht zukünftig die gezielte Optimierung bezüglich vieler Anwendungen, nicht nur in der Grundlagenforschung, sondern auch in Medizin und Biologie. Erste



Volker Buck. Foto: Max Greve

Messungen zeigten bereits die Verwendung oberflächennaher NV-Zentren als hochempfindliche Sensoren für die magnetische Resonanz mit bisher unerreichter räumlicher Auflösung im Nanometer-Bereich. Diese Weiterentwicklung könnte helfen, verbreitete medizinische Methoden wie die Magnetresonanztomographie auf sehr kleine Objekte wie lebende Zellen anzuwenden.

Besser als die Natur – Diamanten aus dem Labor

In der Diamantstruktur sind die Atome durch eine starke kovalente Bindung miteinander verbunden. Diese Bindung und die Struktur bedingen viele der außerordentlichen Eigenschaften des Diamanten. Durch diese Eigenschaften, sein seltenes natürliches Vorkommen und dem daraus resultierenden Wert ist die synthetische Herstellung von Diamant schon lange Gegenstand intensiver Forschung. Die einfache Umwandlung von Graphit in Diamant stellte sich allerdings als schwierig heraus, da Graphit bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs ist. Der Grund, warum sich Diamant bei Raumtemperatur nicht spontan in das bei diesen Bedingungen eigentlich energetisch bevorzugte Graphit umwandelt, liegt in der hohen Energiebarriere zwischen dem stabilen Graphit und dem metastabilen Diamanten. Um Kohlenstoff von der einen in die andere Phase umzuwandeln, bedarf es daher nicht nur der eher geringen Energiedifferenz von 2,9 kJ/mol zwischen diesen beiden Modifikationen, sondern zusätzlich noch der hohen Energie zur Überwindung der Energiebarriere. Zur Erzeugung synthetischer Diamanten ist es also notwendig, solche Rahmenbedingungen zu schaffen, unter denen Diamant die stabilere Modifikation für den Kohlenstoff darstellt. Eine naheliegende Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Nachahmung der natürlichen Umgebungsbedingun-

gen für Diamantwachstum. Diamant entsteht in der Natur unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen in tiefen Gesteinsschichten des Erdmantels. Diese Bedingungen werden beim sogenannten High-pressure-high-temperature-(HPHT)-Verfahren nachgebildet. Hierzu wird Graphit auf eine Temperatur von etwa 2000 K geheizt, während er in einer hydraulischen Presse einem Druck von mehreren Gigapascal (GPa) ausgesetzt wird. Dies entspricht dem Druck dem auch Graphit bei der natürlichen Bildung einige hundert Kilometer im oberen Erdmantel ausgesetzt ist. Trotz Weiterentwicklung des Prozesses bleiben die auf diese Weise gewonnenen Diamanten in ihrer Reinheit und daraus resultierend in ihren Anwendungsmöglichkeiten stark beschränkt. Insbesondere für die Anwendung in diesem Projekt sind die HPHT-Diamanten sogar noch schlechter geeignet als natürliche Diamanten.

Ein weiterer Ansatzpunkt für die Herstellung synthetischer Diamanten waren die Überlegungen von William G. Eversole, der schon ein Jahr vor der ersten HPHT-Synthese Vorschläge für eine Niederdrucksynthese machte. Die Niederdrucksynthese von Diamant basiert auf der Idee, ein tetraedrisches Gitter aus einzelnen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen sukzessive weiterzuführen. Die ersten Diamantschichten erzeugten William G. Eversole in den USA und etwa zeitgleich Boris V. Deryagin et al. in der UdSSR, indem sie Kohlenwasserstoffe bei etwa 900°C bei Unterdruck zersetzten und auf einem Diamantsubstrat abschieden. Die bei diesen Versuchen erreichten Abscheideraten waren sehr gering und die gewonnenen Diamantschichten sehr stark durch Graphit verunreinigt. Eine massive Verbesserung der Schichtqualität wurde erreicht, als in den späten sechziger Jahren die Bedeutung von atomarem Wasserstoff im Abscheidungsprozess von einer Gruppe um John Angus in den USA erkannt wurde. Atomarer Wasserstoff ätzt

sowohl den abgeschiedenen Graphit als auch den Diamanten. Der Graphit wird hierbei allerdings um Größenordnungen stärker geätzt als der Diamant, so dass reine Diamantschichten zurückbleiben.

Waren bis dahin die Arbeiten zur Niederdrucksynthese von Diamant auf Diamantsubstrate beschränkt, zeigten Boris V. Spitsyn et al. und Boris V. Deryagin et al. in den späten 1970er Jahren, dass auch andere Substratmaterialien wie Silizium (Si), Molybdän (Mo) oder Wolfram (W) genutzt werden können. Aufbauend auf diesen Ergebnissen veröffentlichten Forscher des National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM) 1982 das Prinzip des Heißwand-Reaktors, mit dem es möglich war, Diamantschichten mit einer Abscheiderate von ungefähr 1 $\mu\text{m/h}$ auf Nicht-Diamantsubstraten wachsen zu lassen. Im folgenden Jahr veröffentlichte die gleiche Gruppe eine Möglichkeit zur Abscheidung von Diamantschichten mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PA-CVD) in einem Mikrowellenreaktor. Mikrowellen (MW)-Reaktoren zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten verwenden dabei ähnliche Bedingungen wie Heißdraht-Reaktoren. Anders als bei den Heißdraht-Reaktoren werden die Moleküle der Prozessgase in einem MW-Reaktor allerdings nicht thermisch an einem glühendem Wolframdraht zersetzt, sondern durch Elektronenstöße dissoziiert. Dies geschieht durch Mikrowellen mit einer Frequenz von üblicherweise 2,45 GHz, die durch ein dielektrisches Fenster in die Vakuumkammer eingekoppelt werden. Die Reaktoren sind dabei so konstruiert, dass sie als Resonanzraum der Mikrowellen fungieren, wodurch sich eine stabile Mode ausbildet. Das Maximum des elektromagnetischen Feldes dieser Mode liegt hierbei kurz oberhalb des Substrathalters.

Die in den Reaktor eingekoppelten Mikrowellen übertragen ihre Energie nicht direkt an die Gasmole-

leküle, sondern beschleunigen die durch ihre geringe Masse viel beweglicheren Elektronen, die wiederum ihre Energie durch Stöße an die Gasmoleküle übertragen. Auf diese Weise wird das Gas geheizt und die viel trägeren Moleküle werden durch Elektronenstöße dissoziiert. Das so entstandene Plasma besteht nun aus neutralen Gasmolekülen, freien Elektronen, atomarem Wasserstoff und den reaktiven Spezies der dissoziierten Gase, die das Diamantwachstum ermöglichen.

Da bei MW-Reaktoren zur Erzeugung der reaktiven Spezies kein heißes Filament benötigt wird und das Plasma so maximal mit dem Substrathalter oder den Reaktorwänden wechselwirken kann, ist es möglich, hochreine Diamantschichten zu erzeugen, die auch den hohen Ansprüchen der Halbleiterindustrie genügen.

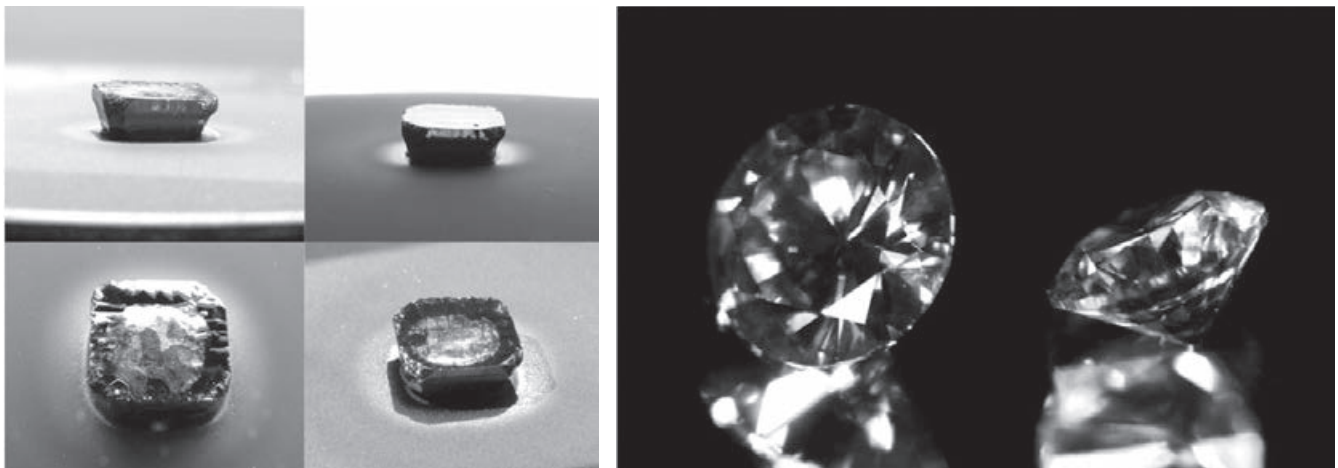
Die plasmagestützte Synthese von Diamantschichten bietet mit der Möglichkeit, durch spektroskopische Methoden die Plasmabedingungen zu messen und diese mit den Schichteigenschaften der wachsenden Schicht zu korrelieren, einen weiteren signifikanten Vorteil. Es erlaubt eine sehr einfache Prozesskontrolle und die Möglichkeit, gezielt Schichteigenschaften zu designen. Beim Übergang energetisch angeregter Spezies eines Plasmas in einen energieärmeren Zustand emit-

tieren diese eine charakteristische Strahlung und bieten so eine relativ einfache Möglichkeit, zumindest einen Teil der beteiligten Spezies im Plasma zu erfassen. Da die Prozessgase für die Abscheidung von Diamant aus wenigen Gasarten bestehen (typisch Wasserstoff H_2 , Methan CH_4 , Stickstoff N), zeigen sich in den aufgenommenen Spektren meist sehr scharfe Emissionslinien, die den jeweiligen Atomarten oder ihren Verbindungen zugeordnet werden können. Gegenüber anderen plasmaanalytischen Verfahren besitzt die Optische Emissionsspektroskopie (OES) den Vorteil, das Plasma nicht zu beeinflussen, und ermöglicht so eine Plasmacharakterisierung während der Abscheidung. Für eine umfassende chemische Analyse eines Plasmas ist die OES alleine allerdings nicht ausreichend, da nur die Spezies mit strahlenden Übergängen detektiert werden. Trotz dieser starken Einschränkung zeigt sich aber, dass die OES eine praktikable Methode zur Charakterisierung von Abscheidebedingungen ist, um gezielt die Strukturierung, die Defektdichte und die Dotierung der wachsenden Schichten einzustellen.

Mit der beschriebenen Mikrowellen-Plasmaquelle wurden vor etwa zehn Jahren auch Arbeiten zur Epitaxie von Diamant begonnen; hier stand allerdings zunächst die Erzeugung hoher Wachstumsra-

ten unter Beimischung von N_2 als Wachstumsbeschleuniger zum Prozessgas im Vordergrund. Durch die Entwicklung einer aerosolbasierten Substratkühlung war es dabei erstmals möglich, die relevanten Prozessparameter Mikrowellenleistung, Prozessdruck und Substrattemperatur unabhängig voneinander einzustellen. Das ist insbesondere zum präzisen Einstellen der Textur interessant. Abbildung (2) zeigt unter N_2 -Beimischung epitaktisch in einer MW-Plasmaquelle hergestellte Diamanten.

Für die Abscheidung hochreiner Diamantschichten wird nun ebenfalls ein mikrowellengestütztes Plasmaverfahren verwendet, bei dem die Diamantschichten homoepitaktisch auf Diamantsubstraten erzeugt werden. Als Prozessgas dient dabei ein CH_4/H_2 -Gemisch mit einem sehr niedrigen Anteil an Methan (<0,15 %). Um die Prozessgasreinheit zu gewährleisten und möglichst wenig Fremdatome über das Gas in die Diamantschichten einzubauen, wird der benötigte Wasserstoff mit einem Wasserstoffgenerator mit einer hohen Reinheit von 99,99999 % (Wasserstoff 7.0) zur Verfügung gestellt. Das Methan als Kohlenstofflieferant wird mittels eines Methanreinigers nachgereinigt. Er reduziert die Verunreinigungen im Ausgangsgas (Methan 5.0) auf einen Gehalt von < 1 ppb.



(2) Diamanteinkristalle aus dem CVD-Prozess. Links: Diamantschicht auf HTHP-Substrat nach dem Abscheideprozess, etwa 5 mm hoch, 10 mm Durchmesser. Rechts: Einkristall in optischer Qualität als Brillant geschliffen, 0,5 ct.

Um die Dephasierungszeit (also die Zeit, in der die NV-Zentren ihre überlagerten Quantenzustände verlieren) in den Diamantschichten weiter zu steigern, werden schließlich möglichst isotonenreine Diamantschichten erzeugt. Dies geschieht durch Einsatz von isotonenreinem (^{12}C)-Methan. Das Methan (Isotonenreinheit 99,999 %) wird ebenfalls mittels Methanreiniger von Fremdstoffen gereinigt und dem Prozessgas als Kohlenstofflieferant beigegeben.

Da mit 99,7 Prozent isotonenreinem Methan in der Literatur bereits Schichten mit einem auf 0,3 Prozent reduzierten Anteil des ^{13}C -Isotops synthetisiert wurden, ist zu erwarten, dass in diesem Projekt der Anteil an Kernspins durch das ^{13}C -Isotop noch weiter reduziert werden kann.

Damit stehen nun hochreine Diamantschichten als Basismaterial zur Verfügung. Nun müssen gezielt Defekte in diesen „perfekten“ Kristall eingebracht werden.

Gezielte Defekte im Kristall

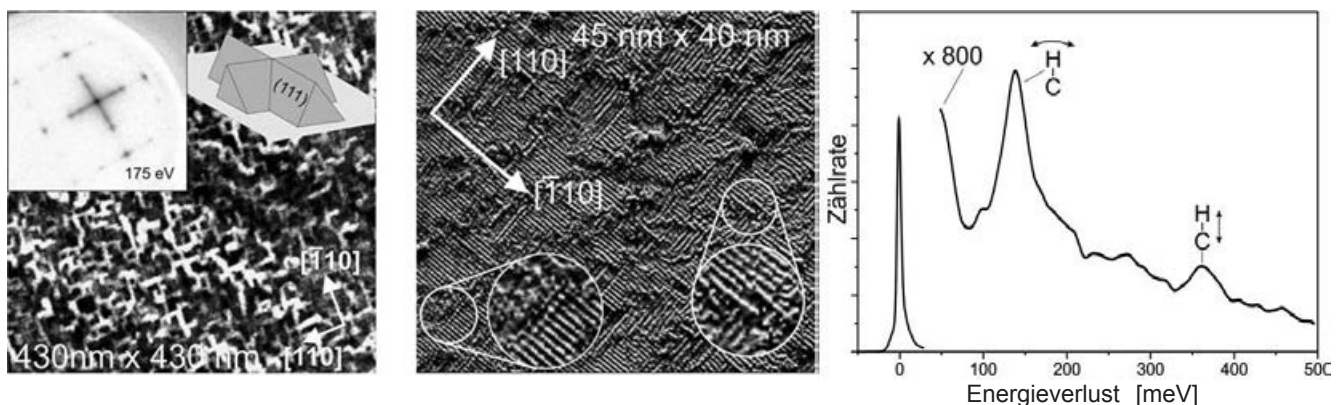
In jüngster Zeit wurden zwei Methoden beschrieben, um oberflächennahe NV-Zentren in Einkristallen zu erzeugen: Stickstoff-Implantation mit niedrigen Energien und in situ ‚delta-doping‘ mit Stickstoff während des CVD-Abscheidungsprozesses.

Die erste Methode verwendet niederenergetische Stickstoff-Ionen (von 0,4 bis 5 keV) und erzeugt direkt NV-Zentren in einer Tiefe von 1 bis 10 Nanometern Diamantsubstrat. Der zweite Ansatz nutzt die oben beschriebene plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD), bei der gezielt Stickstoff dem Prozessgas beigegeben wird, um während des Wachstumsprozesses eine dünne (1–2 nm) mit Stickstoff dotierte Diamantschicht zu erzeugen, die anschließend weiter mit reinem Diamant überwachsen wird. Die Tiefe dieser Schicht kann über die Wachstumsparameter praktisch beliebig variiert werden, mit typischen Werten im Bereich von 5 bis 100 Nanometern. Die erforderlichen Fehlstellen zur Erzeugung von NV-Zentren befinden sich wachstumsbedingt üblicherweise bereits im Kristall oder werden durch Elektronenbestrahlung erzeugt. Bei beiden Methoden schließt sich ein thermischer Ausheilschritt (Tempern) an, durch den sich substituierender Stickstoff und Leerstelle zu einem NV-Zentrum kombinieren.

Beide Prozesse weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. Bei der Ionenimplantation werden auch bei niedrigen Energien ungewollte strukturelle Fehlstellen erzeugt, wie zum Beispiel sp^2 - sp^2 -Bindungen, welche die

Eigenschaften der NV-Zentren negativ beeinflussen, wenn sie sich in der Nähe befinden. Bei der zweiten Methode ist die laterale Strukturierung kaum möglich, sie ist dadurch nicht geeignet für Anwendungen, die systematisch angeordnete und gekoppelte NV-Zentren benötigen, wie beispielsweise bei der Quanten-Informationsverarbeitung.

In der Bochumer Arbeitsgruppe stehen für die Präparation und Analyse der Diamantproben ein Ultrahochvakuum (UHV)-Oberflächenanalyse- und Präparationsystem mit Rastertunnelmikroskop (STM) oder Rasterkraftmikroskop (AFM) zur Verfügung. In dem gleichen UHV-System sind auch die Präparationsmöglichkeiten für die Diamanteinkristalle vorhanden (MBE-Schichten, Gasbelegung, thermische Behandlung). Zusätzlich wurde eine fokussierbare Ionenquelle mit Wien-Filter zur isotonenreinen Implantation (^{15}N) oberflächennaher NV-Zentren (Maximalenergie 5 keV) in das UHV-System integriert. Weiter kann die Gasbelegung der Diamantoberfläche mittels hochauflösender Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (HR-EELS) untersucht werden. Zusätzlich steht der Bochumer Ionenbeschleuniger (RUBION) für hochenergetischere Ionenimplantation (auch zur Dotierung der Diamantproben) zur Verfügung.



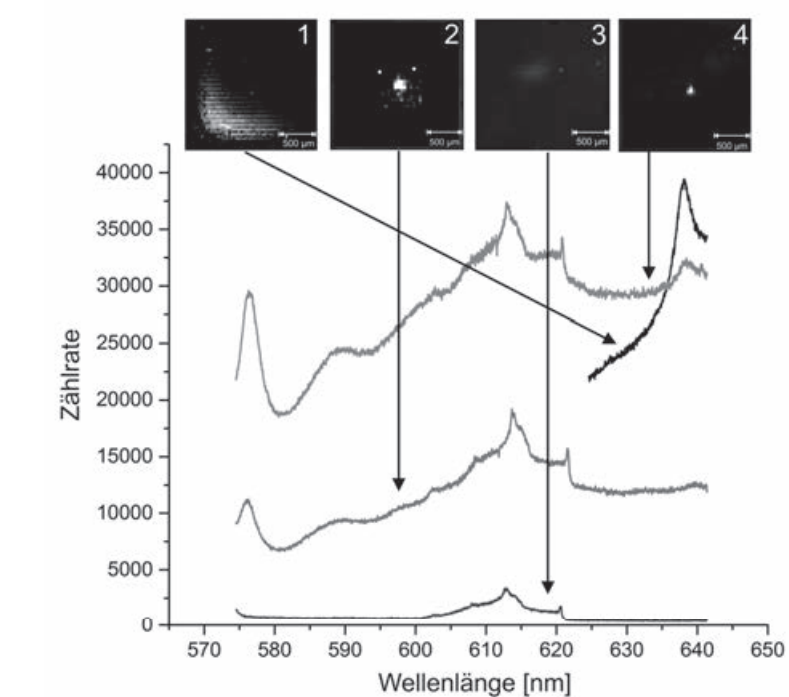
(3) Links: STM-Aufnahme eines Diamanten nach Wasserstoffbehandlung (filament-aktiviert) mit Beugungsbild und Modell der Oberflächenstruktur. Mitte: atomar aufgelöste STM-Aufnahme einer homoepitaktisch gewachsenen Diamantschicht. Rechts: HR-EEL-Spektrum eines Wasserstoff-terminierten Diamanten direkt nach der Plasmabehandlung.

Quelle: Ulrich Köhler, RUB

Diamanteinkristallproben wurden mit STM in-situ direkt nach der Präparation charakterisiert. Hiermit lassen sich an dotierten oder H-terminierten Proben die strukturellen Veränderungen während der unterschiedlichen Terminierungsrezepte untersuchen. Abbildung (3) zeigt zwei Beispiele: In der Mitte ist die atomare aufgelöste Dimer-Reihenstruktur einer CVD-gewachsenen Diamantschicht zu sehen. Der links gezeigte Ib-Diamant ist nach Behandlung mit Filament-aktiviertem Wasserstoff unter Ausbildung von (111)-Facetten aufgeraut. Rechts wird ein HR-EEL-Spektrum nach einer Wasserstoffpräparation gezeigt.

Die nur wenige Nanometer tiefen NV-Zentren reagieren sehr stark auf die Beschaffenheit der Diamantoberfläche. Graphitisierungen entstehen während des Ausheilprozesses bei 800 °C bei Atmosphärendruck bis hin in den Hochvakuumbereich. So muss die Oberfläche gewöhnlich anschließend durch ein nasschemisches Ätzverfahren gereinigt werden. Außerdem haben sogenannte Oberflächenterminierungen einen großen Einfluss auf den Ladungszustand des NV-Zentrums. Dabei gehen die Atome an der Diamantoberfläche eine Bindung mit Elementen wie Wasserstoff, Fluor oder Sauerstoff ein. Um diese Einflüsse genauer zu untersuchen, wird in dem speziellen Ultrahochvakuumaufbau in Bochum die Erzeugung von NV-Zentren unter hochreinen Bedingungen durchgeführt. Dabei wird der Diamant durch direktes Erhitzen auf ungefähr 800 °C für mehrere Stunden von Oberflächenterminierungen gereinigt. Die Implantation wird so wie auch das Ausheizen unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt.

Wie sich gezeigt hat, entstehen unter diesen Bedingungen wie gewünscht keine Graphitisierung an der Diamantoberfläche. Die reinen Diamantoberflächen führen jedoch zu anderen Problemen. Zum Beispiel führt die komplette Reinigung der Oberfläche vor der Implan-



(4) Übersichtskarte eines 2x2 mm² Diamant (500x500 px). Der Kontrast ist durch die Zählrate des NV0 ZPL bei 575 (2-4) nm oder NV⁻ ZPL bei 637 nm (1) gegeben. Die Spektren wurden vom Pixel mit der höchsten Intensität genommen.

Quelle: Ulrich Köhler, RUB

tion dazu, dass der Diamant seine Oberflächenleitfähigkeit verliert, welche durch eine Kombination aus einer Wasserstoffterminierung und einer Schicht Wasser (aus der Luft) zustande kommt. Bei der Implantation führt diese Abwesenheit der Oberflächenleitfähigkeit zu einer lokalen Aufladung der Oberfläche und einer Ablenkung des Ionenstrahles. Dies konnte durch optisches Auslesen des NV-Spektrums im Diamanten sichtbar gemacht werden. Dazu wurden über den kompletten Diamanten 500 mal 500 Spektren aufgenommen um ein Graustufenbild zu erzeugen (s. Abb. 4). Die Helligkeit ist dabei abhängig von der Intensität des Signals der NV-Zentren. Die erste Karte zeigt sehr eindeutig, dass sich die NV-Zentren weit verteilt im linken unteren Bereich gebildet haben, obwohl der Ionenstrahl in die Mitte des Diamanten gerichtet war. Bild 2 in Abbildung (4) zeigt dagegen eine mittige Implantation bei einem mit Wasserstoff terminierten Diamanten. Das Problem der Aufladung bei den gereinigten Diamanten lässt sich lösen, indem die Implantation an

einem auf 800 °C erhitzen Diamanten durchgeführt wird. Die erhöhte Temperatur führt zu einer Leitfähigkeit des sonst isolierenden Diamanten. Wie in Bild 4 in Abbildung (4) zu sehen ist, konnte eine sehr gezielte und auf einen Punkt fokussierte Implantation durchgeführt werden. Ziel ist es nun unter anderem, den Einfluss der Temperatur auf die Aktivierung und den Ladungszustand der NV-Zentren zu untersuchen.

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Einfallswinkel bei der Stickstoffimplantation variiert werden. Hierbei sollen größere Winkel gegenüber der Flächennormalen als üblicherweise verwendet werden, um Channeling-Effekte zu verhindern. Bei größeren Winkeln wird bei geringerer Implantationstiefe eine höhere Defektdichte (Leerstellen) erwartet, die positiven Einfluss auf die Zahl der gebildeten NV-Zentren haben kann.

Der Bochumer Ionenbeschleuniger (RUBION) soll genutzt werden, um nach der Implantation des Stickstoffs durch Beschuss mit C-Atomen zusätzlich Leerstellen

zu erzeugen und deren Einfluss auf die Konversion des Stickstoffs zu NV-Zentren zu untersuchen. Das gleiche Verfahren soll auch bei den N-Dotierungen angewandt werden, die direkt beim Wachstum mit eingebracht wurden.

Prinzipiell wurde gezeigt, dass einzelne NV-Zentren in Diamanten die längste Dephasierungszeit (s. o.) aufweisen, die bisher bei Raumtemperatur gemessen wurde.

Für NV-Zentren, die mit niederenergetischen Ionen implantiert wurden, sind in der Literatur kürzere Kohärenzzeiten gemessen worden als bei Zentren, die durch delta-doping hergestellt wurden. Es war jedoch möglich, diese zu verlängern, indem eine dünne (~30 nm) Deckschicht aus Diamant darüber gewachsen wurde. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Nähe der Oberfläche zu einer Verschlechterung der Kohärenz-Eigenschaften der NV-Zentren führt.

Darum wird in einem anschließenden Schritt damit begonnen, durch PACVD (Plasma Assis-

ted Physical Vapour Deposition, deutsch: Plasma-unterstützte chemische Dampfabcheidung) abgeschiedene hochreine Bufferschichten auf den implantierten Substraten den Abstand der NV-Zentren von der Oberfläche unabhängig von der Implantationsenergie einzustellen und den Einfluss des Abstandes auf die Kohärenzzeiten der Zentren zu ermitteln. Die Variation der Schichtdicke ermöglicht auch eine eindeutige Trennung von Oberflächenabstandeffekten von solchen, die durch eine Vorreinigung durch H-Plasmabehandlung vor dem Schichtwachstumsschritt entstanden sind. Bei einer nachträglichen Temperbehandlung ist auch von Interesse, inwieweit Zentren in unterschiedlicher Tiefe verschieden reagieren.

Es ist also möglich, räumlich getrennte NV-Zentren in das Gitter eines Diamanten einzubringen. Auch kann man den Abstand zur Oberfläche variieren, um die erzeugten NV-Zentren für unterschiedliche Anwendungen zu optimieren. Doch

wie kann man überhaupt die Eigenschaften von NV-Zentren im Kristall untersuchen?

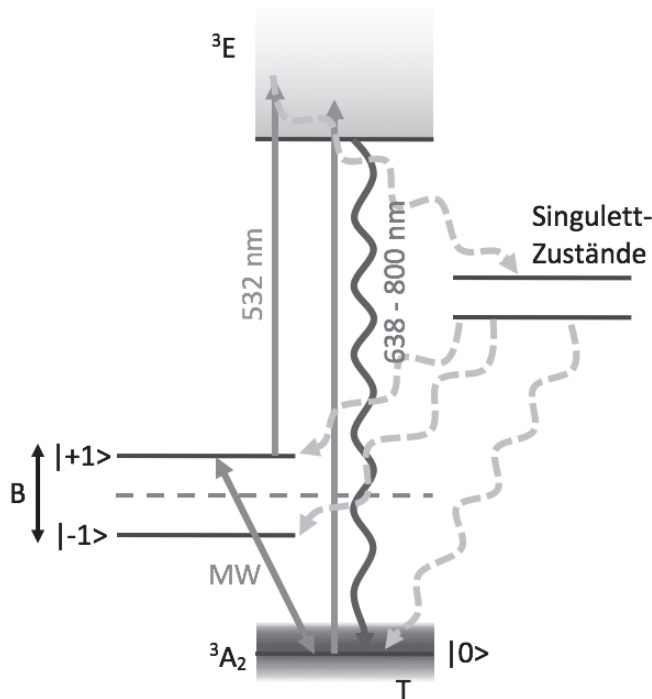
Auslesen der Defekte

Die Kombination von optischen Techniken mit den Methoden der magnetischen Resonanz ermöglicht es, die Ursachen zu klären, welche die Kohärenzzeiten verkürzen. Doppelresonanzmethoden sind geeignet, die Zentren zu identifizieren, welche mit dafür verantwortlich sind.

Möglich sind diese Untersuchungen durch die einzigartige elektronische Struktur des NV-Zentrums (siehe Abb. 5). Der Grundzustand des NV-Zentrums ist in einen Singulett-Zustand mit $m_s = 0$ und einen Duplett-Zustand mit $m_s = \pm 1$ aufgespalten. Ohne ein äußeres Magnetfeld beträgt die Aufspaltung des Grundzustandes zwischen $m_s = 0$ und $m_s = \pm 1$ genau $D_g = 2,88$ GHz und kann daher leicht mittels Mikrowellenstrahlung $m_s = 0$ in $m_s = \pm 1$ überführt werden. Neben der Anregung durch Mikrowellen ist es ebenfalls möglich, das NV-Zentrum durch optische Anregung spinerhaltend durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 637$ nm in in einen angeregten Zustand zu bringen. Dieser Zustand besteht ebenfalls aus einem Singulett und einem Duplett-Zustand deren Energieniveaus bei gleicher Quantisierungsrichtung ohne äußeres Magnetfeld $D_E = 1,42$ GHz auseinanderliegen.

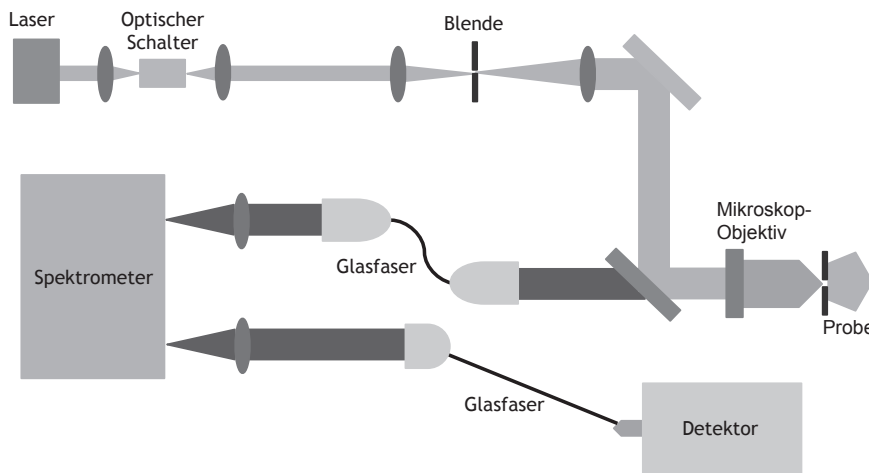
Aus dem angeregten 3E -Zustand kann das NV-Zentrum auf zwei verschiedenen Wegen wieder in den Grundzustand zurückkehren: Eine Möglichkeit ist die Abgabe eines Photons im Bereich des sichtbaren Spektrums, woraus die breite Photolumineszenz resultiert. Eine weitere Möglichkeit ist die Kombination aus der Änderung der Multiplizität (ISC), also des Übergangs von einem Duplett in einen Singulett-Zustand und der Abgabe eines Photons im nicht sichtbaren IR-Bereich.

Da der Übergang über die Singulettzustände im sichtbaren Bereich



(5) Energieschema des NV-Zentrums. Angedeutet ist der Einfluss der Temperatur und der Einfluss des äußeren Magnetfeldes auf die Energieniveaus.

Quelle: Nicolas Wöhr, UDE



(6) Skizze des experimentellen Messaufbaus für die optisch detektierte magnetische Resonanz an einzelnen NV-Zentren.
Quelle: Dieter Suter, TUD

nicht strahlend ist, fällt das PL-Signal des NV-Zentrums deutlich ab, wenn es zuvor durch passende Mikrowellen vom $m_s = 0$ in den $m_s = \pm 1$ Zustand gebracht wird. Wirkt dann ein äußeres Magnetfeld auf das NV-Zentrum, ergeben sich durch die Zeemanaufspaltung von $m_s = \pm 1$ zwei Frequenzen, bei denen das PL-Signal ein Minimum einnimmt. Aus dem Abstand der Minima lässt sich die Stärke des anliegenden Magnetfeldes mit sehr hoher räumlicher Auflösung bestimmen.

Neben der beschriebenen optischen Detektion der NV-Zentren ist es auch möglich diese elektronisch auszulesen. Dies wurde beispielsweise durch Energieübertragung an Graphen demonstriert. Dabei wurden Ströme im Graphen mit einer zeitlichen Auflösung von Pikosekunden gemessen, die ihren Ursprung in einem Energieübertrag durch einen nicht-strahlenden Übergang des NV-Zentrum haben.

Am Lehrstuhl E3 der Fakultät Physik der TUD wurde in den letzten sechs Jahren ein Labor für laserunterstützte magnetische Resonanz an einzelnen Spins eingerichtet. Das Labor verfügt über drei konfokale Mikroskope, die Untersuchungen mit einer lateralen Auflösung von 300 Nanometern erlauben. Die zugehörigen Anregungskanäle für Mikrowellen- und Radiofrequenz-

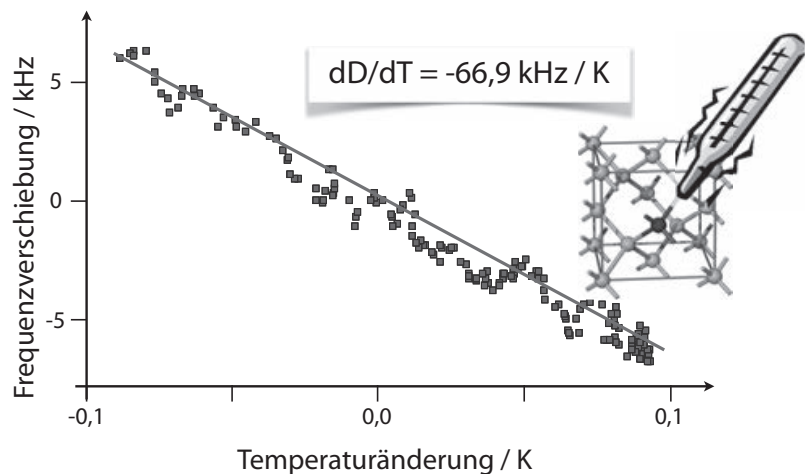
pulse, mit denen die Spin-Übergänge angeregt werden können, sind durch den konsequenten Einsatz von moderner Digitaltechnik so flexibel gestaltet, dass alle berechenbaren Pulssequenzen auch implementiert werden können. Der Aufbau erlaubt es, Messungen in Magnetfeldern mit Stärken von bis zu 1 T und variabler Richtung durchzuführen. Mit diesen Geräten wurden umfangreiche Untersuchungen an NV-Zentren durchgeführt, deren Ziel primär die Speicherung und Verarbeitung von Quantenzuständen in diesem Zentrum war. Es wurden Pulssequenzen entwickelt, mit denen die Speicher-

zeit für beliebige (auch unbekannte) Quantenzustände um mehrere Größenordnungen verlängert werden konnte. Neben dem Elektronenspin des NV-Zentrums wurde auch der Kernspin eines ^{13}C -Atoms verwendet, wodurch die Speicherzeit weiter anstieg.

Für diese Experimente wurden verschiedene Techniken entwickelt, um das Spinsystem in die gewünschten Quantenzustände zu initialisieren. Für die Anregung von sehr breiten Spektren wurde eine neue Pulstechnik entwickelt, deren spektrale Auflösung trotzdem nur durch die natürliche Linienbreite beschränkt ist.

Die Arbeitsgruppe konnte auch zeigen, dass einzelne NV-Zentren in Diamant sehr empfindliche Sensoren darstellen, beispielsweise für den Nachweis von Temperaturschwankungen (siehe Abb. 7) oder Magnetfeldern.

Aktuell laufende Arbeiten zeigen, wie geeignete Pulstechniken die Empfindlichkeit für die verschiedenen Messgrößen optimieren können: dabei kann es wichtig sein, den Einfluss einer Größe zu maximieren und den einer anderen zu minimieren, zum Beispiel um einen Temperatursensor zu erhalten, der von Magnetfeldern möglichst nicht gestört wird.



(7) Messung der Verschiebung der Resonanzfrequenz an einem einzelnen NV-Zentrum durch Temperaturänderung.
Quelle: Dieter Suter, TUD

Ausblick

Die zentralen Ziele des Projektes sind die Erzeugung und Untersuchung oberflächennaher Spin-Zentren in hochreinen Diamanteinkristallen und -schichten. Diese NV-Zentren haben ein enormes Potenzial für Anwendungen wie Biosensoren für die Medizintechnik oder Quantencomputer.

In Zukunft soll systematisch der Einfluss der Oberflächenmorphologie und -zusammensetzung des Diamanten auf die oberflächennahen NV-Zentren untersucht werden. Dazu wird die Oberfläche nach der Implantation der Zentren durch Adsorption von Gasen, durch Aufdampfen von Schichten oder durch thermische Behandlung modifiziert. Die Kenntnis der Morphologie, insbesondere der Oberflächenrauigkeit nach den verschiedenen Präparationsmethoden ist gerade für flach implantierte Zentren sehr wichtig und bisher nicht in Untersuchungen miteinbezogen worden. Bei Implantationstiefen von nur 5 bis 10 Nanometern kann die Rauigkeit leicht die Implantationstiefe übersteigen. Dies würde beispielsweise dazu führen, dass sich ein Teil des implantierten Stickstoffs nicht unterhalb des mittleren Oberflächenniveaus befindet.

Daran anschließend werden NV-Ensembles und Einzelzentren in PACVD-Schichten mit implantierten Zentren oberflächenmodifiziert, um dann die Eigenschaften der Zentren in Abhängigkeit von der Art der Oberfläche spektroskopisch zu untersuchen. Dabei werden Doppelresonanzexperimente zur Identifikation von Oberflächen-Zentren genutzt.

NV-Zentren mit einer im UHV präparierten reinen H-Terminierung werden dazu einer gezielten Gasatmosphäre (H_2O , NO_2 , Cl_2) ausgesetzt, und dabei wird zeitaufgelöst spektroskopisch der Ladungszustand verfolgt.

Schließlich werden Experimente zur Adsorption paramagnetischer Moleküle durchgeführt. Ein guter Molekülkandidat ist 4-Hydroxy-

TEMPO (TEMPOL). Interessant ist es hier herauszufinden, ob über die Spektroskopie an den NV-Zentren Informationen über den Bindungszustand und den Erhalt des paramagnetischen Charakters des mit der Oberfläche reagierten Moleküls zu erhalten sind.

Weiterhin soll getestet werden, inwieweit sich Terminierungszustände durch Aufbringen einer dünnen Schutzschicht (z. B. Al_2O_3 , MgO) dauerhaft konservieren lassen und trotzdem noch Spektroskopie an den NV-Zentren möglich ist.

Praktisches Ziel bei diesen Untersuchungen ist es, „Rezepte“ für Oberflächenterminierungen zu finden, die es erlauben, die NV-Zentren möglichst dicht unter der Oberfläche mit dem gewünschten Ladungszustand NV- (oder einstellbarem Ladungszustand) und möglichst langen Kohärenzzeiten zu stabilisieren.

Summary

Photons from ideal single-photon sources exhibit quantum mechanical characteristics and are therefore suited to applications in novel fields, including quantum cryptography and spintronics. However, the biggest challenge for the implementation of this concept is maintaining the coherence of the quantum states for a sufficiently long time. One promising candidate for this task is the nitrogen-vacancy center in diamond. The N-V center is a point defect in diamond and one of its properties is strong photoluminescence, which can be detected spectroscopically. The electron spins at N-V centers can be manipulated at room temperature by applying magnetic or electric fields, microwave radiation or light, or a combination of these, resulting in sharp resonances in the intensity and wavelength of the photoluminescence. An individual N-V center can thus be viewed as a very sensitive sensor for these effects.

The main aim of this project is the fabrication and investigation of near-surface N-V centers in high-purity single-crystal diamond films. Preparation of these active elements close to the surface with good properties is a task which has not yet been sufficiently accomplished, especially when read-out is desired to be performed using both optical and electronical means. In this project the influence of diamond properties, as well as the structure and termination of the diamond surface at the spin centers, is investigated. Pure single-crystal diamond films are homoepitaxially grown by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition and the film quality is characterized by standard methods. N-V centers are produced by ion implantation and properties of these are spectroscopically investigated.

Anmerkungen/Literatur

- [1] A. Einstein, B. Podolsky und N. Rosen: Phys.Rev. 47 (1935) 777
- [2] N. Bohr: Phys. Rev. 48 (1935) 696
- [3] J. S. Bell: Pysics 1.3 (1964) 195
sowie: Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics, Cambridge University Press 2004
- [4] B. Hensen, H. Bernien, A. E. Dréau, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenberg, R. F. L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau, R. Hanson, Nature 526 (2015) 682

Die Autoren

Nicolas Wöhrl, Jahrgang 1974, studierte Physik in Essen und war anschließend für den Hersteller von mikrowellenangeregten Plasmaquellen iplas GmbH tätig. 2010 promovierte er bei Volker Buck an der Universität Duisburg-Essen zum Thema „Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Diamond Films“. Er arbeitet nun in der Arbeitsgruppe „Experimentalphysik“ von Prof. Lorke unter anderem im Verbundprojekt NETZ (NanoEnergieTechnikZentrum) und beschäftigt sich dort sowohl mit der Plasmabehandlung von Oberflächen als auch mit der Synthese von nanostrukturierten Materialien.

Volker Buck studierte Physik in Göttingen, promovierte 1974 und war danach bis 1979 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ersten Physikalischen Institut. Von 1980 bis 1985 arbeitete er am Institut für Technische Physik der DFVLR in Stuttgart bei dem Plasmaphysiker Peters. Seit 1985 ist er Professor für Physik an der jetzigen Universität Duisburg-Essen. Schwerpunkt der Arbeiten sind dünne Schichten und Nanostrukturen.

Ulrich Köhler, Jahrgang 1956, studierte Physik an der Universität Hannover und promovierte 1986. Nach einem Forschungsaufenthalt am IBM T.J. Watson Research Center in Yorktown Heights (USA) war er bis 1993 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik (M. Henzler) in Hannover. Nach der Habilitation 1993 ging er zunächst als Hochschuldozent an die Universität Kiel. Seit 1997 ist er Professor für Oberflächenphysik an der Ruhr-Universität Bochum. Er beschäftigt sich mit der Herstellung und der Analyse von Nanostrukturen mit besonderen strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften.

Dieter Suter, Jahrgang 1956, studierte Chemie an der ETH Zürich und promovierte 1985 über die Dynamik von Spinnsystemen in Festkörpern. Seine Habilitation an der ETH Zürich erfolgte 1994 im Bereich der Quantenelektronik, und 1995 wurde er nach Dortmund auf einen Lehrstuhl für experimentelle Festkörperphysik berufen. Suters Forschungsinteressen umfassen die magnetische Resonanz, die Laserspektroskopie, Quanteninformation und Medizinphysik.

Wären wir in der Lage, die Energie des Sonnenlichtes vollständig in einer lagerbaren Form zu speichern, dann könnten wir in nur einer Stunde genug Ressourcen ansammeln, um den weltweiten Energiebedarf eines ganzen Jahres zu decken. Das Problem dabei ist aber, dass sich Licht nicht so einfach speichern lässt.

Die Energie des Sonnenlichtes

Photoaktive Oxidmaterialien für den sichtbaren Spektralbereich

Von Bianca Kortewille, Oliver Pfingsten,

Gerd Bacher und Jennifer Strunk

Konversion der Energie des Sonnenlichtes

Wenngleich nicht unumstritten, so setzt sich mehr und mehr die Überzeugung durch, dass der Klimawandel zu großen Teilen durch die CO₂-Emissionen der Menschheit verursacht wird. Auf der Suche nach nutzbaren Energiequellen, die das Klima nicht weiter belasten, wird uns eine Energiequelle jeden Tag aufs Neue vor Augen geführt: die Sonne. Tatsächlich bietet die Konversion der Sonnenenergie ein ungeheures Potenzial. Wären wir in der Lage, die Energie des Sonnenlichtes vollständig in einer lagerbaren Form zu speichern, dann könnten wir in nur einer Stunde genug Ressourcen ansammeln, um den weltweiten Energiebedarf eines ganzen Jahres zu decken [1]. Das Problem dabei ist aber, dass sich Licht nicht einfach

speichern lässt, wir aber auch nachts und an Regentagen Strom benötigen.

Eine naheliegende Lösung, die auch in vielen Teilen der Welt inzwischen intensiv genutzt wird, ist die Konversion der Sonnenenergie in Strom oder Wärme über Photovoltaik oder Solarthermie. So erzeugen Solarzellen in Deutschland bereits 38,5 TWh Strom, was etwa 7,5 Prozent des gesamten Strombedarfs deckt (Referenzjahr 2015) [2]. Leider sind jedoch auch Strom und Wärme keine einfach lagerbaren Formen von Energie. Strom könnte im Prinzip in Batterien gespeichert werden, aber für viele Anwendungen, beispielsweise im Automobilbereich, gibt es heutzutage noch keine zufriedenstellend effiziente Lösung. Eine andere mögliche Anwendung, die weltweit intensiv beforscht wird, ist die Nutzung des Stroms zur Erzeugung von Chemikalien über Elek-

trolyse und Elektrokatalyse. Dies setzt die effiziente Kopplung von Photovoltaik mit elektrochemischen Zellen voraus.

Es wäre die denkbar einfachste Möglichkeit, direkt die Energie des Sonnenlichtes zu nutzen, um Kraftstoffe und Ausgangsstoffe für die chemische Produktion herzustellen und damit solare Energie in chemischer Form zu speichern. Einen ganz ähnlichen Weg geht die Natur: Bei der Photosynthese in Pflanzen und einigen Bakterien wird das Sonnenlicht genutzt, um Kohlendioxid und Wasser in Biomasse, beispielsweise in Zucker, umzuwandeln und dadurch Energie in Form chemischer Bindungen in der Pflanze zu speichern. Biomasse kann folglich als eine lagerbare Form von Sonnenlicht betrachtet werden. Zudem wird das Treibhausgas CO₂ in diesem Prozess recycelt und der Kohlenstoff in der

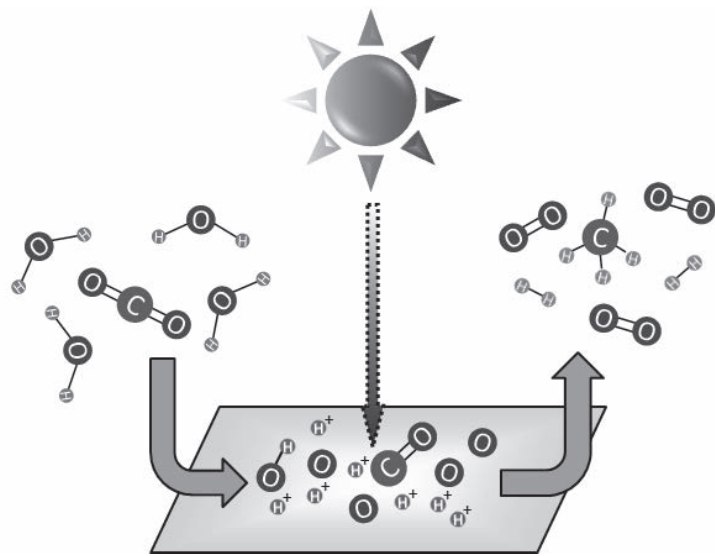


Jennifer Strunk. Foto: Max Greve

Biomasse gespeichert, so dass er nicht in die Atmosphäre gelangt.

Die Natur hat jedoch Zeit. Der Prozess der Photosynthese ist langsam und wenig effizient – Pflanzen brauchen eben Zeit, um zu wachsen. Die natürliche Photosynthese kann deswegen nicht mehr mithalten mit den enormen Mengen Kohlendioxid, die beispielsweise durch Industrie und Verkehr weltweit ausgestoßen werden. Des Weiteren ist die Biomasse in ihrer chemischen Struktur sehr komplex und zudem sehr stabil, so dass sie industriell zwar nutzbar ist, aber nicht die optimale Lösung darstellt.

Es ist deswegen das Ziel vieler Forschungsansätze, eine „künstliche Photosynthese“ zu entwickeln, in der ebenfalls CO_2 mit Wasser umgesetzt wird, die aber schneller und effizienter verläuft als der natürliche Prozess. Zudem sollen Substanzen erzeugt werden, die sich besser als Kraftstoffe oder für die chemische Produktion eignen, wie beispielsweise der einfachste Alkohol Methanol (CH_3OH) oder der kürzeste Kohlenwasserstoff, das Methan (CH_4). Alternativ kann das Wasser allein in einem lichtgetriebenen Prozess gespalten werden, wobei als Produkte Wasserstoff und Sauerstoff entstehen. Wasserstoff ist nicht nur ein Energieträger, sondern auch ein wichtiger Grundstoff für viele Verfahren in der chemischen Industrie. Abbildung (1) ist eine schematische Darstellung eines solchen lichtgetriebenen Prozesses an einem photoaktiven Material. Die Produkte solcher Verfahren im Bereich der künstlichen Photosynthese werden gemeinhin als „solare Brennstoffe“ bezeichnet, abgeleitet vom englischen Begriff „Solar Fuels“. Wir wissen bereits, dass solche Verfahren im Prinzip möglich sind, nur schaffen wir es bisher nicht, einen ausreichend großen Teil des Sonnenlichtes umzusetzen und eine sinnvolle Ausbeute an gewünschten Produkten zu erzielen. Um die Hürden und Herausforderungen zu verstehen, denen wir dabei begegnen, ist es sinnvoll,



(1) Schematische Darstellung eines lichtgetriebenen Prozesses zur Synthese solarer Brennstoffe; beispielhaft ist die Umsetzung von Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2) zu Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4) und Sauerstoff (O_2) gezeigt.

Quelle: eigene Darstellung

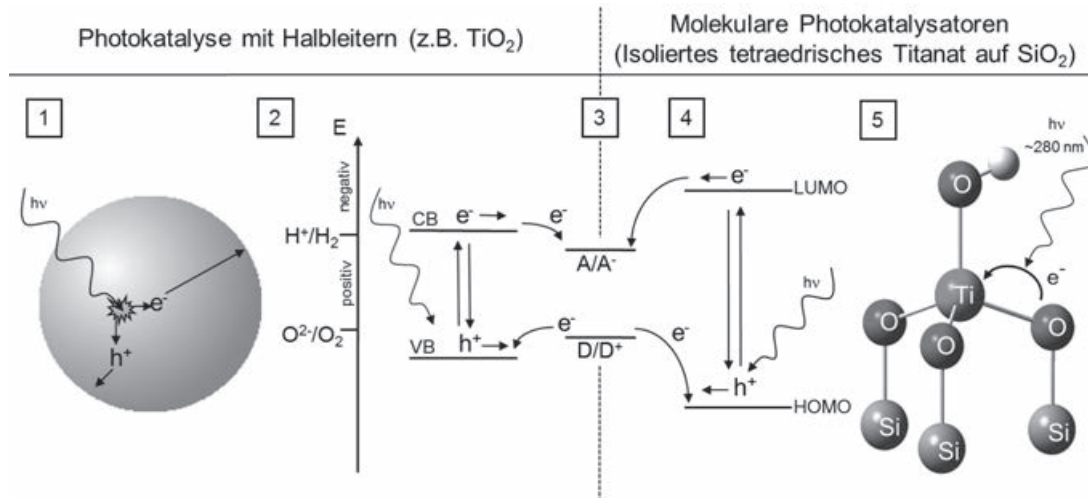
sich zunächst die physikalischen und chemischen Hintergründe solcher Umsetzungen anzusehen.

Künstliche Photosynthese und Photokatalyse

Reaktionen wie die künstliche Photosynthese, in denen über Bestrahlung eines lichtaktiven Materials eine Umsetzung von jenen chemischen Stoffen erfolgt, die an das aktive Material gebunden sind, werden als Photokatalyse bezeichnet. Oft sind diese photoaktiven Materialien, die als Photokatalysatoren bezeichnet werden, physikalisch gesehen der Materialklasse der Halbleiter zuzuordnen. In jenen bewirkt die Aufnahme der Lichtenergie, dass Elektronen (e^-) über ihre Bandlücke hinweg in höhere Energiezustände – das Leitungsband (LB) – angeregt werden. Dieser Prozess ist auf der linken Seite von Abbildung (2) vereinfacht dargestellt. Die angeregten Elektronen im Leitungsband können, sofern sie die Oberfläche des Materials erreichen, auf ein dort gebundenes Akzeptormolekül (A) übertragen werden, das somit reduziert wird (A^-). In den tiefer liegenden Energiezuständen

– dem Valenzband (VB) – fehlt nun ein Elektron, was als Loch (h^+ , von engl. „hole“) bezeichnet wird. Um dieses Loch zu füllen, kann sich der Photokatalysator ein Elektron von einem an die Oberfläche gebundenen Donormolekül (D) zurückholen und dieses somit oxidieren (D^+). Im Prozess der Wasserspaltung werden beispielsweise Protonen (H^+) zu Wasserstoff (H_2) reduziert, und Sauerstoffanionen (O^{2-}) zu Sauerstoff (O_2) oxidiert.

Ein Material, das sich in vielen Prozessen als aktiver Photokatalysator bewiesen hat, und das darüber hinaus gesundheitlich unbedenklich und relativ preiswert verfügbar ist, ist das Titandioxid (TiO_2). Aufgrund seiner wichtigen Bedeutung als Weißpigment (z. B. in Farben) wird es schon jahrzehntelang industriell hergestellt. Leider ist das Titandioxid dennoch keine zufriedenstellende Lösung: Um im Titandioxid Elektronen über die Bandlücke anregen zu können, muss es mit UV-Licht bestrahlt werden, das heißt mit Licht einer Wellenlänge kürzer als 400 nm, also einer Energie von mehr als 3 eV. Sichtbares Licht bringt nicht genug Energie für diesen Prozess mit sich. Der Anteil des UV-Lichts am Son-



(2) Vereinfachte Darstellung eines photoinduzierten Prozesses an Halbleitern wie TiO₂ und isolierten molekularen Photokatalysatoren am Beispiel der isolierten Titanatspezies; 1) Photoanregung eines Halbleiters und Ladungstransfer zur Oberfläche; 2) Energieniveauschema (mit Reduktionspotenzial der Protonen und Oxidationspotenzial von Sauerstoffanionen) und elektronische Prozesse bei Photoanregung und photokatalytischer Reaktion am Halbleiter; 3) Reduktionspotenzial einer Akzeptorspezies A und Oxidationspotenzial einer Donorspezies D für einen thermodynamisch erlaubten Prozess an beiden Photokatalysatoren; 4) Energieniveauschema und elektronische Prozesse bei Photoanregung eines molekularen Photokatalysators; 5) Schematische Darstellung einer isolierten tetraedrischen Titanatspezies während der Photoanregung.

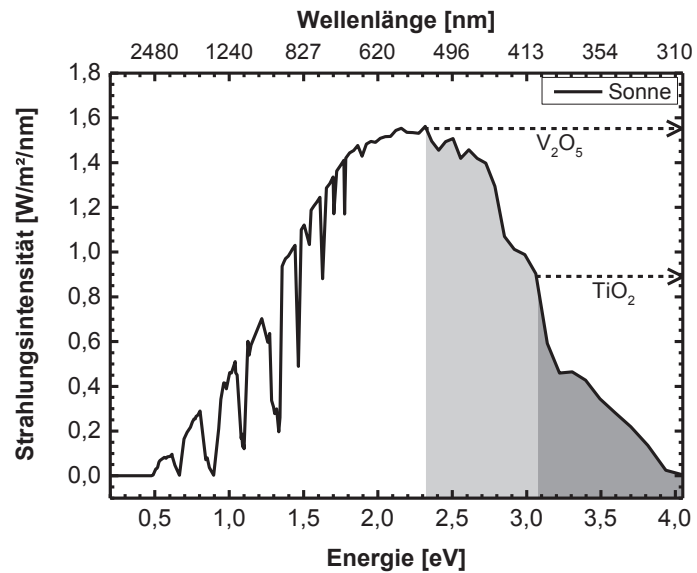
Quelle: eigene Darstellung. Abbildung nachempfunden gemäß J. Strunk GIT Laborfachzeitschrift 57 (5) Mai (2013) 313; und S. Buller, J. Strunk, J. Energy Chem. 25 (2016) 171

nenlicht beträgt aber nur wenige Prozent (Abb. 3). Somit bleibt am Titandioxid der große sichtbare Anteil des Sonnenlichtes vollständig ungenutzt, so dass schon allein deswegen die möglichen Ausbeuten limitiert sind.

Neben Halbleitern können auch Photokatalysatoren verwendet werden, in denen nur ein einzelnes photoaktives Molekül beziehungsweise ein einzelner Komplex vorliegt. Dies können zum einen organische Farbstoffe sein, zum anderen aber auch anorganische Komplexe mit einem (Übergangs-)Metallatom im Zentrum. Auch hier kann eine Lösung auf der Basis von Titan gefunden werden: Tetraedrische Titanate, die auf Siliziumdioxid als inertem Träger aufgebracht sind, sind aktive Photokatalysatoren für die Reduktion von CO₂ zu Methan. Das physikalische Prinzip ist ganz rechts in Abbildung (2) dargestellt. Isolierte photoaktive Spezies haben kein Valenz- oder Leitungsband. Stattdessen führt die Lichteinstrahlung dazu, dass ein Elektron vom höchsten besetzten Molekülorbital (engl.: „highest occupied molecular orbital“, HOMO) in das energetisch tiefste unbesetzte Molekülorbital („lowest unoccupied molecular orbital“, LUMO) angeregt wird. Ebenso wie beim Halbleitermaterial kann das Elektron dann eine Reduktionsreaktion auslösen und das Loch eine Oxidationsreaktion [3].

Es sind dabei jedoch wichtige Unterschiede zu beachten: In Halbleitern werden Valenz- und Leitungsband durch die Wechselwirkung einer Vielzahl besetzter beziehungsweise unbesetzter elektronischer

Zustände im Kristallgitter des Feststoffs gebildet. Diese Wechselwirkung weitet die energetische Verteilung der elektronischen Zustände auf. Dadurch wird die Bandlücke, also der Energiebereich zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, kleiner als im Fall des HOMO-LUMO-Übergangs der isolierten Spezies. Um ein Elektron von einem besetzten Zustand (HOMO bzw. VB) in einen



(3) Spektrum des Sonnenlichtes und durch TiO₂ oder V₂O₅ theoretisch nutzbarer Spektralbereich.

Quelle: eigene Darstellung. Daten reproduziert aus 'Terrestrial Photovoltaic Measurement Procedures', ERDA/NASA/1022-77/16, NASA TM 73702, NASA-Lewis Research Center, Cleveland, Ohio 44134 (1977)

unbesetzten Zustand (LUMO bzw. LB) anzuregen, wird im Fall des Halbleiters (VB-LB) also weniger Energie benötigt als in der isolierten photoaktiven Spezies (HOMO-LUMO). Oder anders herum ausgedrückt: Da im Fall des kristallinen Titandioxids bereits UV-Licht mit einer Energie von mehr als 3 eV für die Anregung über die Bandlücke benötigt wird, muss Strahlung mit noch höherer Energie, das heißt kürzerer Wellenlänge, eingesetzt werden, um die isolierte Titanatspezies anzuregen. Tatsächlich ist der HOMO-LUMO-Übergang in der isolierten Titanatspezies nur mit Licht einer Energie von mehr als 4 eV erreichbar. Licht dieser Energie, beziehungsweise einer Wellenlänge von etwa 300 nm, ist im solaren Spektrum (Abb. 3) fast gar nicht mehr enthalten. Die isolierten Spezies haben jedoch auch Vorteile: Ein Elektron im LUMO der isolierten Spezies hat mehr Energie als eines im LB des entsprechenden Halbleiters. Damit kann dieses Elektron im LUMO auch thermodynamisch anspruchsvolle Reaktionen eingehen, die dem Elektron im LB des Halbleiters nicht zugänglich sind. Dies könnte einer der Gründe sein, warum isolierte Titanatspezies gute Photokatalysatoren für die thermodynamisch sehr anspruchsvolle Reduktion von CO_2 zu Methan sind, was derzeit weiter untersucht wird. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Ladungsträger, Elektron und Loch, im Halbleiter mobil sind und im Prinzip durch den ganzen Kristall wandern können. Damit können Transportverluste auftreten. Im Fall der isolierten Spezies sind sie jedoch lokalisiert am Ort ihrer Generierung.

Während die Extremfälle, also der ausgedehnte Halbleiter und die isolierte photoaktive Spezies, physikalisch eindeutig definiert und bekannt sind, muss jedoch auch der Bereich „dazwischen“ mit betrachtet werden: Wenn nur wenige Einheiten der photoaktiven Spezies miteinander elektronisch wechselwirken, dann wird ein Zustand erhalten, der

noch keine Bänder besitzt, aber auch keinen eindeutigen HOMO-LUMO-Übergang mehr zeigt. In diesem Bereich der Cluster und Agglomerate liegen Anregungsmechanismen und Ladungsträgerdynamik vor, die sich vom Halbleiter und von der isolierten Spezies unterscheiden und noch nicht gut verstanden sind. Im Prinzip birgt dieser Bereich aber das Potenzial, die Anregungsenergie und die Energien der Ladungsträger über die Anzahl der wechselwirkenden photoaktiven Spezies, das heißt die Größe des Clusters beziehungsweise Agglomerats, genau für einen bestimmten Prozess einzustellen. Dies ist Ziel des laufenden Projekts.

Es ist einfach einzusehen, dass weder das kristalline Titandioxid noch die isolierte Titanatspezies photoaktive Oxidmaterialien für den sichtbaren Bereich sind. Wenn der Ausgangspunkt bereits ein Halbleiter ist, der nur mit UV-Licht anregbar ist, dann sind auch alle von ihm abgeleiteten Cluster und Agglomerate bis hinunter zur isolierten Spezies nur mit UV-Licht anregbar. Der Ansatz, Cluster und Agglomerate einzusetzen, entfaltet nur dann sein volles Potenzial, wenn von einem Halbleiter ausgegangen wird, der sichtbares Licht absorbieren kann, das heißt eine Bandlücke besitzt, die kleiner als 3 eV ist.

Weitere Voraussetzung: Lage der Bandkanten auf der Energieskala

Ob ein Material als Photokatalysator für eine bestimmte Reaktion geeignet ist, wird nicht nur durch die Größe der Bandlücke allein bestimmt. Es muss auch die Lage der besetzten und unbesetzten Zustände auf der Energieskala betrachtet werden. Üblicherweise wird die Lage der Zustände, die als Potentiale ausgedrückt werden, auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen, also genau die Reduktion von Protonen zu H_2 , deren Potenzial (bei einem pH-Wert von 0) gleich Null gesetzt wird ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 0$). Die Darstellung erfolgt üblicherweise

dahingehend, dass negative Potentiale oberhalb des Potentials der Normalwasserstoffelektrode aufgetragen sind und positive darunter (Abb. 2). Das Potenzial der Oxidation der Sauerstoffanionen in Wasser zu O_2 , das sich bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode bei einem Potenzial von +1,23 V befindet, liegt in dieser Darstellung also unterhalb der Reduktion der Protonen bei 0 V. Um die Voraussetzungen zu verstehen, die ein Material mitbringen muss, um als Photokatalysator für eine Reaktion geeignet zu sein, wird beispielhaft die Spaltung von Wasser betrachtet. In der Spaltung von Wasser müssen die angeregten Elektronen im Leitungsband beziehungsweise im LUMO die Protonen (H^+) zu H_2 reduzieren. Thermodynamisch gesehen ist dieser Elektronenübertrag aber nur dann möglich, wenn das Elektron von einem höheren auf ein tieferes Energieniveau übergeht. Das bedeutet, das Potenzial des Leitungsbandminimums muss auf der Energieskala „oberhalb“ des Potentials der Reaktion $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ liegen, also bei negativem Potenzial (siehe Abb. 2). In der Oxidationsreaktion der O^{2-} -Anionen zu Sauerstoff muss das Elektron umgekehrt in das Valenzband hinein übertragen werden. Damit dieser Prozess erlaubt ist, muss das Maximum des Valenzbands „unterhalb“, also bei positiverem Potenzial liegen als +1,23 V. Nur dann kann das Elektron wieder auf ein tieferes Energieniveau übergehen. Dies wird zusammenfassend oft so beschrieben, dass das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum die Reduktions- und Oxidationspotentiale der angestrebten Reaktion auf der Energieskala umschließen müssen.

Dabei sind auch noch sogenannte Überspannungen zu beachten. Oft genügt es nicht, dass das Valenzbandminimum gerade eben so unterhalb des Potentials der Oxidationsreaktion liegt. Die Reaktion ist dann zwar thermodynamisch erlaubt, müsste aber ganz ohne kinetische Hemmung, also ohne Aktivierungsbarriere

ere, verlaufen. Dies ist üblicherweise nicht der Fall. Gerade die Oxidation der Sauerstoffanionen und die Freisetzung von gasförmigem Sauerstoff sind mit hohen kinetischen Hürden verbunden. Es hat sich deswegen die Überzeugung durchgesetzt, dass das Valenzbandmaximum eher bei etwa +2V (statt +1,23V) liegen muss. Werden auch noch geringere Barrieren auf der Wasserstoffseite und andere mögliche Verluste angenommen, so wird erwartet, dass ein idealer Photokatalysator für die Wasserspaltung eine Bandlücke von etwa 2 bis 2,5 eV haben sollte [4]. In diesem Fall müssten die Potentiale von VB und LB aber genau passend positioniert sein. Ist dies nicht der Fall, müsste die Bandlücke größer sein.

Für die isolierten photoaktiven Spezies gelten identische Voraussetzungen. Auch hier müssen die Potentiale vom HOMO und LUMO die angestrebten Reaktionen einschließen. So lässt sich auch verstehen, warum mit einer isolierten Spezies auch anspruchsvolle photokatalytische Reaktionen realisierbar sind: HOMO und LUMO liegen weiter auseinander, so dass sie weit mehr Reaktionen auf der Energieskala einschließen könnten.

Eine letzte Voraussetzung für Photokatalysatoren, die hier der Vollständigkeit halber erwähnt, aber nicht im Detail betrachtet wird, sind geeignete Oberflächeneigenschaften. Nur wenn der Photokatalysator auch mit den Reaktanden wechselwirken kann, und wenn er auch die Elektronen über seine Oberfläche hinweg auf diese übertragen kann, können die gewünschten Reaktionen auch ablaufen. Die hohe Komplexität der möglichen Oberflächenreaktionen würde an dieser Stelle jedoch zu weit führen.

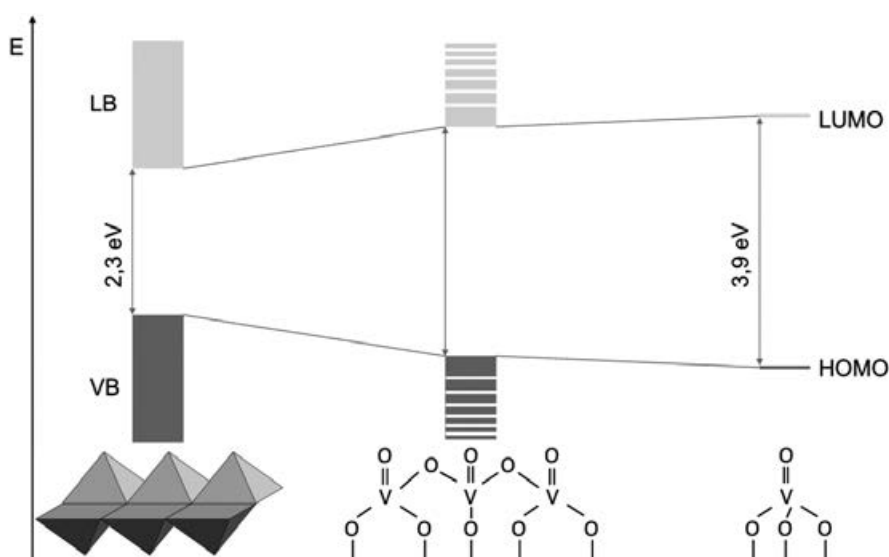
Vanadiumoxid und Vanadatspezies

Im Periodensystem der Elemente ist der rechtsseitige Nachbar des Titans das Vanadium. Das Oxid des Vanadiums, Divanadiumpentoxid (V_2O_5), unterscheidet sich jedoch nicht nur von der Zusammensetzung und strukturell sehr stark vom TiO_2 . Während Titandioxid weiß ist, da es kein sichtbares Licht absorbiert, erscheint das Vanadiumoxid orange-farben, da es grünes Licht absorbiert. Dies liegt daran, dass die Bandlücke des Vanadiumoxids mit 2,3 eV viel kleiner ist als die des Titandioxids (3,2 eV).

Auch das Vanadium bildet auf oxidischen Trägern wie SiO_2 eine tetraedrisch aufgebaute, isolierte Oxidspezies aus (Abb. 4). Während jedoch das isolierte Titanat eine Hydroxylgruppe (OH) trägt, trägt die Vanadiumoxidspezies an dieser Stelle ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom (=O), weshalb sie als „Vanadylspezies“ bezeichnet wird. Auch die benötigte Energie für den HOMO-LUMO-Übergang ist im Falle des Vanadyls geringer: Benötigen die Titanatspezies eine Energie von 4,2 bis 4,6 eV, so lassen sich Vanadylspezies mit einer Energie von 3,9 eV anregen. Auch dies liegt jedoch im UV-Bereich des solaren Spektrums.

Strukturell sind nicht nur das kristalline Vanadiumoxid, sondern auch die isolierten Spezies und eine Vielzahl polymerer Zwischenstufen gut bekannt. Historisch gesehen nehmen sowohl das Vanadiumoxid als auch die isolierte Vanadylspezies in der klassischen thermischen heterogenen Katalyse eine wichtige Funktion als Oxidationskatalysator ein, so dass jahrzehntelang detaillierte strukturelle Studien durchgeführt worden sind.

Die Strukturen der Vanadiumoxidspezies sind schematisch in Abbildung (4) gezeigt. Zwischen der isolierten Spezies und dem kristallinen Oxid existieren Oligo- und Polyvanadate, die über V-O-V-Brückenbindungen miteinander verknüpft sind. Je mehr Vanadiumatome in diese Ketten und Inseln eingebunden sind, desto mehr Orbitale können miteinander wechselwirken. Somit wird mit längeren Ketten die Anregungsenergie geringer, bis im Grenzfall sehr großer Agglomerate eine Kristallisation zu V_2O_5 eintritt und wieder die bekannte Bandlückenenergie mit einer Energie von 2,3 eV beobachtet wird. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass über den Polymerisationsgrad der Vanadiumspezies auf der Oberfläche Anregungsenergien zwischen 2,3 und 3,9 eV eingestellt werden können. Dieser elektronische Effekt,



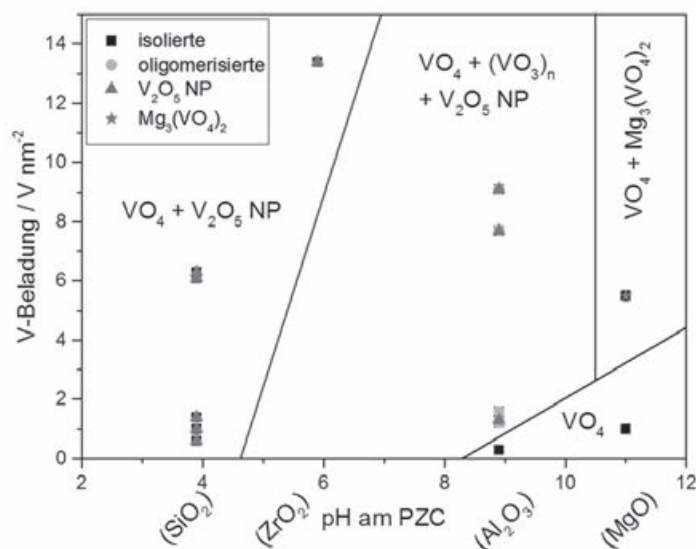
(4) Vereinfachte Darstellung der Strukturen und elektronischen Zustände beim Übergang vom kristallinen V_2O_5 (links) über polymere Zwischenstufen ($(VO_3)_n$, Mitte) zur isolierten Vanadylspezies (VO_4 , rechts).

Quelle: eigene Darstellung

der beim Übergang vom ausgedehnten Halbleiter zur isolierten Spezies auftritt, wird als Größenquantisierungseffekt bezeichnet.

Um die genaue Einstellung der Anregungsenergie erreichen zu können, sind Synthesevorschriften erforderlich, die eine Einstellung des Polymerisationsgrads möglich machen. Drei Parameter sind hier entscheidend: 1) Die Natur des inerten Trägers, auf den die Vanadate aufgebracht werden, insbesondere die Ladung seiner Oberfläche; 2) die Menge des Vanadats auf der Oberfläche, das heißt der Bedeckungsgrad, und 3) die Anwesenheit von Wasser. Die isolierte Form wird immer dann bevorzugt, wenn kein Wasser im System anwesend ist. Da in der Photokatalyse aber immer von der Anwesenheit von Wasser ausgegangen werden muss – es ist entweder ein Edukt oder ein Produkt – wird diese Unterscheidung an dieser Stelle nicht weiter diskutiert. In Anwesenheit von Wasser wird angenommen, dass die Polymerisation von Vanadaten auf Trägern ähnlichen Prinzipien folgt wie die Polyvanadatbildung in Lösung: Auch hier wird in Abhängigkeit der Konzentration und des pH-Werts eine Agglomeration beobachtet, wobei größere Polyvanadate bei höheren Konzentrationen und kleineren pH-Werten beobachtet werden [5].

Analog sind Vanadate besser auf solchen Trägern verankert, deren Oberfläche die Eigenschaften einer Base hat, während sie auf sauren Trägern mobiler sind und leichter aggregieren. Die sauren und basischen Eigenschaften eines Trägers werden über den Neutralpunkt seiner Oberfläche beschrieben. Liegt der Neutralpunkt (engl.: „point of zero charge“, PZC) bei einem Wert größer als 7, wird er als basischer Träger bezeichnet; liegt er darunter, wird der Träger dementsprechend als sauer bezeichnet. SiO_2 ist mit einem Neutralpunkt von knapp 4 recht sauer. Zirkonoxid (ZrO_2) mit einem PZC von 6 ist dahingegen nur noch sehr schwach sauer. Alumini-



(5) Veranschaulichung der gebildeten Vanadatspezies in Abhängigkeit vom Neutralpunkt (pH am PZC) der unterschiedlichen Trägermaterialien. Da die Abbildung auf wenigen Messdaten beruht, ist sie nur als grobe Näherung des Sachverhalts zu betrachten.

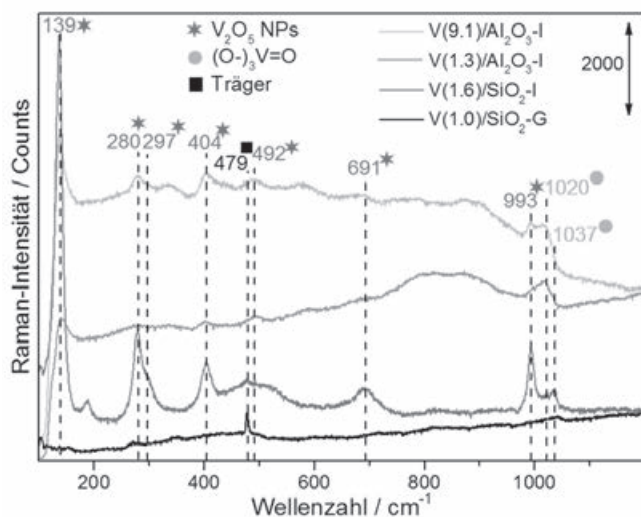
Quelle: eigene Darstellung

umoxid (Al_2O_3) ist schwach basisch mit einem PZC von 9, und MgO ist mit einem Neutralpunkt von 11 stark basisch. Selbst unter trockenen Bedingungen wird auf SiO_2 deswegen schon ab einer Oberflächenbeladung von 2,6 V/nm^2 eine Kristallisation zu V_2O_5 beobachtet. Auf ZrO_2 und Al_2O_3 tritt unter trockenen Bedingungen die Kristallisation erst ab einer Beladung von etwa 8 V/nm^2 auf [6]. Ähnliche Abhängigkeiten der Vanadatstrukturen vom Neutralpunkt des Trägers und der Beladung in Anwesenheit von Wasser sind schematisch in Abbildung (5) dargestellt.

Eine geeignete Möglichkeit der experimentellen Ermittlung der vorliegenden Vanadatspezies ist die Ramanspektroskopie. Sie basiert auf den Energieunterschieden inelastisch gestreuter Laserstrahlung an der Probe. Diese Energieunterschiede entsprechen Schwingungsübergängen im Material, die für bestimmte Atomanordnungen und -bindungen in einem Molekül oder Feststoff charakteristisch sind. Die isolierte Vanadylspezies lässt sich zum Beispiel sehr sensitiv über die Schwingung der Doppelbindung zum Sauerstoffatom hin charakterisieren. Die zugehörige Schwingungsbande ist bei ungefähr

1020 bis 1030 cm^{-1} zu finden. Ebenso lassen sich die Nanopartikel auf der Basis einer Vielzahl von Schwingungsbanden identifizieren. Einige Ramanspektren sind in Abbildung (6) beispielhaft für wasserfreie Bedingungen gezeigt. Die dargestellten Proben unterscheiden sich je nach Träger und Beladung in der relativen Häufigkeit isolierter Vanadylspezies und kristalliner V_2O_5 Nanopartikel auf ihrer Oberfläche.

Da sich somit die Art der Vanadatspezies auf den verschiedenen Trägermaterialien unterscheidet, sollten sie in den unterschiedlichen Kompositmaterialien (V/SiO_2 , $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$, V/MgO) andere Wellenlängen des eingestrahlt Lichts für die Anregung der Elektronen aus den besetzten in die unbesetzten Zustände verwenden können. Die Aufnahme der Energie des Lichts zur Anregung der Elektronen bedeutet, dass das Licht von der Probe aufgenommen – absorbiert – wird. Eine solche Lichtabsorption lässt sich mit der UV-Vis-Spektroskopie nachweisen: Die Wellenlänge des Lichts, die auf die Probe eingestrahlt wird, wird über einen weiten Bereich im UV- und im sichtbaren Bereich verändert. Wird die Lichtintensität, die die Probe bei jeder Wellenlänge



(6) Ramanspektren von Vanadatspezies auf Al_2O_3 und SiO_2 mit unterschiedlicher Beladung und aus unterschiedlicher Synthese erhalten; -I = Imprägnierung, -G = Grafting. In der Bezeichnung $V(x)/\text{Träger}$ gibt x die Beladung in der Einheit $[\text{V-Atome}/\text{nm}^2]$ an; V_2O_5 NPs = kristalline Nanopartikel, $(\text{O}-)_3\text{V}=\text{O}$ = isolierte Vanadylspezies. Die Spektren sind identisch skaliert, wurden aber entlang der y -Achse verschoben.

Quelle: eigene Darstellung

wieder verlässt, genau gemessen, dann kann festgestellt werden, bei welchen Wellenlängen Intensität „fehlt“, weil die Probe sie aufgenommen hat. Solche UV-Vis-Spektren sind in Abbildung (7) gezeigt. Für Pulverproben wie die hier untersuchten geträgerten Vanadate ist die Absorption der Probe aufgrund von Streuungs- und Reflexionsprozessen in der Probe nicht einfach messbar. Ein Modell zur Berechnung einer scheinbaren Absorption ist die Kubelka-Munk-Funktion. Die auf dieser Basis berechnete scheinbare Absorption der Proben ist in Abbildung (7) gegen die Wellenlänge aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Absorption wie erwartet verschieden ist. Auf Al_2O_3 führt die deutliche Präsenz der Polyvanadate, zusammen mit isolierten Vanadylspezies, zu einer breiten Absorptionsbande, die bereits um 450 nm herum beginnt. In einer ähnlich gering beladenen Probe $V(1.6)/\text{MgO}$ ist die Absorption auf den UV-Bereich limitiert (unterhalb ca. 375 nm), was auf die vorwiegende Präsenz der isolierten Vanadylspezies zurückzuführen ist.

Sehr interessant ist in dieser Hinsicht die auf SiO_2 geträgerte Probe. Die zwei Absorptionsmaxima bei

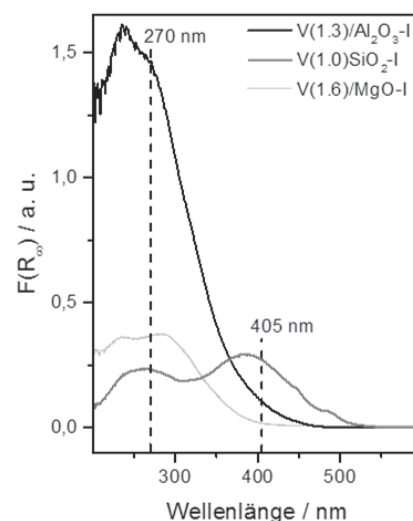
270 nm und etwa 390 nm weisen eindeutig darauf hin, dass hier isolierte Spezies und V_2O_5 -Nanopartikel vorliegen, aber kaum Polyvanadate, da jene eine Absorption zwischen den Maxima hervorrufen müssten. Die Probe birgt das Potenzial, beide Spezies separat zu untersuchen: Wird die Probe mit einer Strahlungsquelle einer Wellenlänge von 405 nm angeregt, können nur die Elektronen in den Nanopartikeln in unbesetzte Zustände angeregt werden, da die Energie für eine Anregung in den isolierten Spezies nicht ausreicht. Wird die Probe hingegen mit einer Wellenlänge von 270 nm bestrahlt, können sowohl in den isolierten Spezies als auch in den Nanopartikeln Elektronen angeregt werden. Darauf wird später noch genauer eingegangen.

Photokatalytische Methanoloxidation an Vanadatspezies

Während die Anregungsenergien der Vanadatspezies genau bekannt sind, ist die genaue Lage der Bandlücke des V_2O_5 beziehungsweise von HOMO und LUMO der isolierten Vanadylspezies und der Polyvanadate jedoch umstritten, beziehungsweise

überhaupt nicht bekannt. Es ist deswegen nicht klar, welche Reduktions- und Oxidationspotenziale von HOMO und LUMO der Vanadylspezies oder der Polyvanadate eingeschlossen werden, und welche Reaktionen somit thermodynamisch erlaubt sind.

Es gibt eine Vielzahl photokatalytischer Testreaktionen, in denen die relevanten Reduktions- und Oxidationspotenziale bei stark unterschiedlichen Werten auf der Energieskala liegen. Die meisten sind aber thermodynamisch gesehen einfacher als die sehr anspruchsvolle Spaltung reinen Wassers. Für Vanadatspezies ist naheliegend, die Oxidation von Methanol als Testreaktion anzuwenden: Da Vanadatspezies und V_2O_5 in klassischen heterogenen Prozessen bei hohen Temperaturen hohe Aktivität für diese Reaktion zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass mindestens die katalytischen Eigenschaften der Oberfläche (Bindung der Reaktanden, Ladungsübertrag) für diese Reaktion geeignet sind. Allerdings wird die Oxidationsreaktion nur dann unter Lichteinstrahlung funktionieren, wenn die Lage des HOMO thermodynamisch geeignet ist.

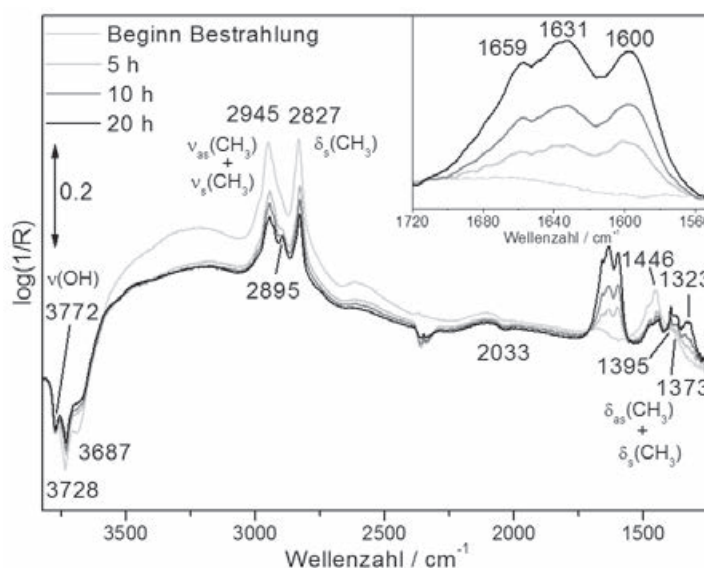


(7) UV-Vis-Spektren (scheinbare Absorption aus Kubelka-Munk-Funktion $F(R_\infty)$) der Vanadatspezies auf verschiedenen Trägern mit unterschiedlichen Beladungen.

Quelle: eigene Darstellung

Abbildung (8) zeigt beispielhaft die DRIFT-Spektren der Methanoloxidation an V/Al_2O_3 . DRIFTS (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion, engl. „diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy“, DRIFTS) ist wie die Ramanspektroskopie eine Methode, mit der Schwingungsübergänge detektiert werden, insbesondere jene von Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche. Dies geschieht hier jedoch über Messung der diffusen Reflexion R der Probe in Referenz zu einem Standardmaterial (hier KBr). Aus der Reflexion R wird – ähnlich wie über die Kubelka-Munk-Funktion bei der UV-Vis-Spektroskopie (Abb. 7) – eine scheinbare Absorption berechnet, hier über den dekadischen Logarithmus des Kehrwerts der Reflexion, der in Abbildung (8) gegen die Wellenzahl der Strahlung aufgetragen ist. Während der Bestrahlung der Probe nehmen die Schwingungsbanden des Methanols auf dem Katalysator ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) ab. Gleichzeitig entstehen Banden im Bereich zwischen 1700 und 1550 cm^{-1} . Diese Banden können Oxidationsprodukten von Methanol zugeordnet werden, vermutlich Carbonat- und Formiat Spezies. Wird der Katalysator im Dunkeln mit Methanol in Kontakt gebracht, tritt keine Reaktion ein. Wird der reine Träger mit Methanol belegt und bestrahlt, so tritt nur eine minimale Zersetzung des Methanols ein, vermutlich bewirkt durch die Lichteinstrahlung allein. Die photokatalytische Aktivität in der Bildung von Carbonaten und Formiaten ist also auf die Anwesenheit der Vanadatspezies zurückzuführen.

Die Ergebnisse zeigen, dass geträgerte Vanadatspezies also auch photokatalytisch Methanol oxidieren können. Da die Bestrahlung hier jedoch mit einer Lampe erfolgte, die sowohl sichtbares, als auch UV-Licht abstrahlt, kann hier nicht zweifelsfrei entschieden werden, welche Vanadatspezies die aktiven sind, oder ob überhaupt Unterschiede in der Aktivität bestehen.



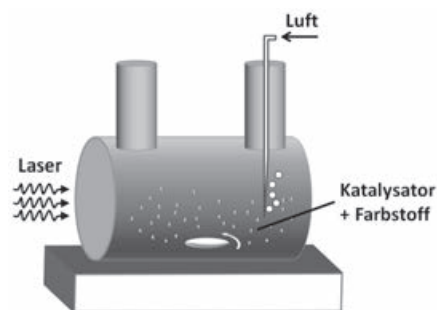
(8) In-situ-DRIFT-Spektren der Oxidation von Methanol an $V(1.3)/Al_2O_3$ -I. Die Bestrahlung der Probe erfolgte direkt in der IR-Messzelle mit einer 150 W Xe -Lampe über einen Lichtleiter.

Quelle: eigene Darstellung

Photokatalytische Aktivität bei selektiver Laseranregung

Wie bereits beschrieben liegen im Fall von SiO_2 als Trägermaterial sowohl isolierte Vanadylspezies als auch V_2O_5 Nanopartikel nebeneinander vor. Wird eine Weißlichtquelle mit UV-Anteil für die Anregung verwendet, so kann zunächst nicht unterschieden werden, ob die isolierten Vanadylspezies, die Nanopartikel oder beide Spezies zusammen für die beobachtete photokatalytische Aktivität verantwortlich sind. Um dies unterscheiden zu können, kann eine gezielte selektive Anregung von Nanopartikeln oder isolierten Vanadylspezies mit Licht einer genau definierten Wellenlänge vorgenommen werden. Hierzu eignet sich am besten ein Laser als Lichtquelle, da dieser neben einer genau definierten Wellenlänge auch Licht einer hohen Intensität liefert.

Da in diesem Fall ausschließlich der reine Nachweis der Aktivität im Vordergrund steht, wird statt der experimentell schwieriger umsetzbaren Oxidationsreaktion von Methanol eine Farbstoffzersetzung gewählt. Auch dies ist eine Oxidationsreaktion einer



(9) Versuchsaufbau für den Farbstoffzersetzungsvorversuch.

Quelle: eigene Darstellung

organischen Substanz. Bei einer solchen Farbstoffzersetzung kann die Abnahme der Konzentration sehr einfach über die Abnahme der Farbtiefe der Lösung nachgewiesen werden, die wiederum über die Lichtabsorption der Lösung ermittelt wird. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung (9) dargestellt.

In einem Gefäß aus Quarzglas befindet sich eine Farbstofflösung aus Methylorangerfarbstoff, in welcher der pulverförmige Katalysator suspendiert ist. Durch einen Schlauch wird Luft eingeblasen, um den für die Reaktion notwendigen Sauerstoff zur Verfügung zu stellen. Die Dispersion wird ständig gerührt, damit eine

gleichmäßige Verteilung des Katalysatorpulvers gewährleistet ist. Von der Stirnseite wird die Suspension mit einem Laser bestrahlt. Hierbei werden zwei verschiedene Wellenlängen passend zu den in Abbildung (7) gezeigten Absorptionsbanden verwendet. Eine Wellenlänge liegt im UV-Bereich (270 nm), um die gesamte Probe anregen zu können, und eine im sichtbaren blauen Bereich (405 nm), um nur die V_2O_5 -Nanopartikel anzuregen. Als Referenz wird einerseits eine Messung im Dunkeln durchgeführt, andererseits eine Messung bei UV-Anregung mit reinem Farbstoff ohne Katalysator. Zur Bestimmung des Zersetzungsgrades wird in gewissen Abständen eine Probe entnommen und die Absorption des Farbstoffs untersucht. Aus der Änderung der Absorption relativ zur Absorption der nicht bestrahlten Dispersion zu Beginn kann berechnet werden, wieviel Prozent des Farbstoffs bereits zersetzt wurden.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung (10) dargestellt. Im Diagramm dargestellt ist der Umsatz des Farbstoffs in der Lösung (100 % entspräche einem Wert von 1) über die Bestrahlungszeit der Dispersion. Bei Anregung mit UV-Licht (270 nm Wellenlänge) zeigt sich ein deutlicher Abbau des Farbstoffs über die Zeit, bis hin zu einem Zersetzungsgrad von etwa 23 Prozent nach 22 Stunden. Dass diese Zersetzung durch die Zuführung von Lichtenergie hervorgerufen wird, kann durch ein Wiederholen des Experimentes im Dunkeln ohne Anregung bestätigt werden. In dieser Reaktionsführung wird kein Abbau des Farbstoffs beobachtet. Es ist allerdings allgemein bekannt, dass UV-Licht auch ohne Anwesenheit eines Katalysators in der Lage ist, viele organische Verbindungen zu zersetzen. Um somit ausschließen zu können, dass die beobachtete Reaktion ausschließlich durch das UV-Licht und nicht durch den Katalysator hervorgerufen wird, wurde die Messung bei UV-Anregung mit reinem Farbstoff ohne Beigabe des Katalysators wiederholt.



Die in Abbildung (10) gezeigten Daten belegen, dass in Abwesenheit des Katalysators bei UV-Anregung keine messbare Zersetzung des Farbstoffs stattfindet. Somit ist sichergestellt, dass die beobachtete Zersetzung des Farbstoffs auf eine photokatalytische Reaktion zurückzuführen ist. Mit Licht im UV-Spektrum werden allerdings sowohl die Vanadylspezies als auch die V_2O_5 Nanopartikel angeregt. Es muss also weiterhin untersucht werden, ob und inwieweit die Nanopartikel an der photokatalytischen Reaktion beteiligt sind. Hierzu wurde das Experiment mit einer zweiten Anregungswellenlänge im sichtbaren Bereich (405 nm Wellenlänge) wiederholt. Bei dieser Wellenlänge werden ausschließlich die Nanopartikel angeregt. Die Ergebnisse dieser Messung sind ebenfalls in Abbildung (10) dargestellt. Es ist eindeutig zu sehen, dass keinerlei photokatalytische Aktivität bei Anregung mit sichtbarem Licht stattfindet. Dies zeigt, dass nur die isolierten Vanadylspezies zur Reaktion beitragen. Des Weiteren wird hiermit noch einmal eindrücklich bestätigt, dass das Material photokatalytisch aktiv ist und die bereits gezeigten Reaktionen der Methanoloxidation ebenfalls durch das eingestrahlte Licht hervorgerufen wurden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der laufenden Forschungsarbeiten wurden durch die Variation des Trägers und der Beladung unterschiedlich strukturierte und aggregierte Vanadatspezies synthetisiert. An diesen geträgerten Vanadatspezies konnte bereits eine photokatalytische Aktivität in Oxidationsreaktionen organischer Stoffe nachgewiesen werden. Wie durch selektive Laseranregung gezeigt wurde, scheinen dabei die isolierten Vanadylspezies eine höhere Aktivität zu besitzen. Die Rolle der jeweiligen Spezies (Nanopartikel, Polyvanadate und isolierte Vanadylspezies) in unterschiedlichen photokatalytischen Reaktionen wird in laufenden Arbeiten weiter untersucht. Dabei werden insbesondere auch die Dynamik der Ladungsträger und die Lage der besetzten und unbesetzten Zustände betrachtet.

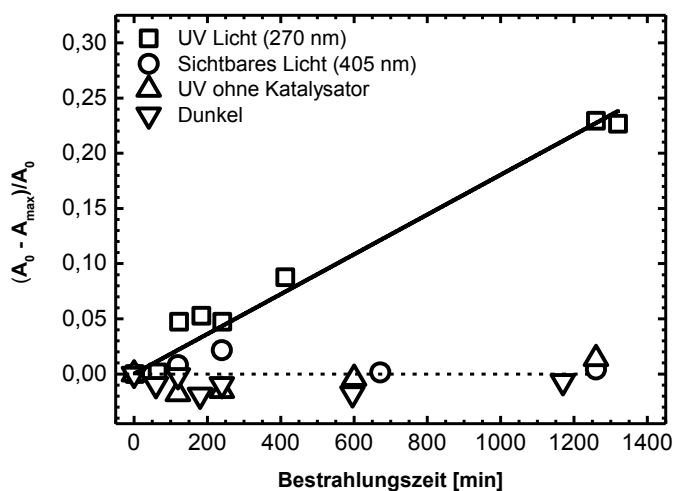
Allgemein soll das Projekt eine alternative Route zur Entwicklung von Photokatalysatoren aufzeigen, bei welcher die Anregungsenergie über den Größenquantisierungseffekt selektiv eingestellt wird. Vanadium und seine verschiedenen aggregierten Oxidspezies sind vorrangig eine erste Modellstudie, da die strukturellen Eigenschaften der

geträgerten Vanadate durch jahrzehntelange Studien im Bereich der klassischen heterogenen Katalyse bekannt sind. Es ist abschließend klar hervorzuheben, dass die hier vorgestellten Synthesen und photokatalytischen Tests nicht auf eine einzige Materialklasse limitiert sind, sondern im Prinzip für jeden Halbleiter anwendbar sind.

Summary

Recycling of carbon dioxide to fuels or splitting of water for the generation of hydrogen are highly desirable solutions aiming to establish a sustainable energy supply and to reduce carbon emissions. Ideally, only the energy of the sun would be required for such a process. This is already possible using photocatalysts, in which the energy of light is converted into chemical energy by photogeneration of charge carriers. However, in spite of decades of research, no system has yet been developed that would function efficiently on the industrial scale. One challenge is the development of materials that can also absorb the large visible portion of the sun light, and not only the few percent of UV light that can be used, for example, by the widely established material TiO_2 .

This article highlights a new approach for the tailor-made development of photoactive oxide nanoparticles able to function under irradiation with visible light. Since the energy needed to photoexcite a certain material increases with a decrease in particle size, the excitation energy can be tuned by a variation of the size of the photoactive species. In the project described here, the whole size range, starting from large particles with typical properties of extended semiconductors over various sizes of clusters and agglomerates down to isolated photoactive species



(10) Prozentuale Zersetzung des Farbstoffs an $V(1.0)/SiO_2-I$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei UV-Licht, sichtbarem Licht und im Dunkeln.

Quelle: eigene Darstellung

is studied for vanadium oxide. The synthesis of those different structures is possible using suitable inert supports with acidic or basic surface properties, in which a higher basicity of the surface will favor formation of more and more isolated vanadyl species. While the crystalline oxide V_2O_5 in the form of nanoparticles absorbs in the visible range, the excitation energy shifts more and more to the UV region when going to small oligomers and finally to isolated vanadyl species. It can clearly be shown that the photocatalytic activity of the different vanadium oxide species is a function of their size, in which only the isolated species show activity in organic dye degradation as photocatalytic model reaction.

Our study highlighted here is a first showcase to generally establish the use of the quantum size effect for the development of photocatalysts with carefully designed light absorption properties and suitable positions of the energy levels.

Anmerkungen/Literatur

Die Autor*innen danken Prof. Dr. Martin Muhler, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum und Prof. Dr. Israel E. Wachs, Lehigh University, Pennsylvania/USA, für die gute Zusammenarbeit.

[1] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Proc. Natl. Acad. Sci. 103 (2006) 15729.

[2] „Recent facts about Photovoltaics in Germany“, Fraunhofer ISE, compiled by Dr. Harry Wirth, last updated Dec. 25, 2015; <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/veroeffentlichungen-pdf-dateien/en-studien-und-konzeptpapiere/recent-facts-about-photovoltaics-in-germany.pdf>; zuletzt besucht: 4. April 2016.

[3] M. Matsuoka, M. Anpo, „Local Structures, Excited States and Photocatalytic Reactivities of “Single-Site” Ti-Oxide Photocatalysts Constructed Within Zeolites or Mesoporous Materials“, in: M. Anpo, P.V. Kamat (Eds.), Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide Based Materials, Springer, New York, 2010.

[4] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Chem. Rev. 110 (2010) 6446.

[5] G. Deo, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. 95 (1991) 5889.

[6] H. Tian, E.I. Ross, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 9593.

Die Autor*innen

Bianca Kortewille studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum von 2007 bis 2013 nach Abschluss ihrer von 2004 bis 2007 absolvierten Berufsausbildung zur Chemielaborantin bei der E.ON Ruhrgas AG. 2013 schloss sie ihr Masterstudium an der Ruhr-Universität Bochum mit dem Schwerpunkt Technische Chemie ab. Während ihres Studiums war sie von 2007 bis 2011 als Werkstudentin bei der E.ON Service GmbH und von 2011 bis 2012 bei der Open Grid Europe GmbH beschäftigt. Seit 2013 ist sie als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Ruhr-Universität Bochum tätig und promoviert zum Thema „Supported vanadate species applied as photocatalysts in the visible spectral range“. Ihr Promotionsprojekt ist in das MERCUR-Projekt „Photoaktive Oxidmaterialien für den sichtbaren Spektralbereich“ eingegliedert. Im Rahmen ihrer Doktorarbeit absolvierte sie einen sechswöchigen Forschungsaufenthalt zur strukturellen Aufklärung der geträgerten Vanadatspezies in der Arbeitsgruppe um I. E. Wachs an der Lehigh University in Bethlehem, PA.

Oliver Pflingsten studierte Nanoengineering an der Universität Duisburg-Essen von 2007 bis 2013 mit dem Schwerpunkt Nanooptoelektronik. Seit 2014 promoviert er am Lehrstuhl für Werkstoffe der Elektrotechnik an der Universität Duisburg-Essen, wo er bereits während seines Studiums mehrere Jahre als wissenschaftliche und studentische Hilfskraft tätig war. Er beschäftigt sich im Rahmen seiner Promotion mit den optischen Eigenschaften von Photokatalysatoren und der Korrelation zwischen den optischen Eigenschaften und der photokatalytischen Aktivität. Das Promotionsprojekt ist in das MERCUR-Projekt „Photoaktive Oxidmaterialien für den sichtbaren Spektralbereich“ eingegliedert.

Gerd Bacher studierte Physik an der Universität Stuttgart. Anschließend war er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am 4. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart beschäftigt und promovierte 1993 zum Thema „Exzitonendynamik in Quantenfilm-Heterostrukturen“. Es folgte eine Assistenzzeit an der Universität Würzburg als Gruppenleiter der II-VI Halbleiter-Nanostrukturen. 1996/1997 schloss sich ein Auslandsaufenthalt am Tokyo Institute of Technology in Japan an. Nach der Habilitation im Bereich Experimentalphysik im Jahre 1998 erfolgte 1999 die Ernennung zum Privatdozent an der Universität Würzburg. Im Mai 2003 übernahm er den Lehrstuhl für Werkstoffe der Elektrotechnik an der Universität Duisburg-Essen. Er ist u.a. Gründungsmitglied von CENIDE und Mitinitiator und Prüfungsausschussvorsitzender des Bachelor-/Master-Studienprogramms Nano-Engineering. Schwerpunkte seiner aktuellen Forschung sind optisch aktive Nanomaterialien und nanostrukturierte Bauelemente für die Energie- und Informationstechnik sowie 2D-Materialien.

Jennifer Strunk studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum von 1999 bis 2004 mit dem Schwerpunkt Technische Chemie. Daran anschließend war sie als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Technische Chemie an der Ruhr-Universität tätig, wo sie im März 2008 ihre Doktorarbeit zu aktiven Zentren auf ZnO-basierten Katalysatoren für die Methanolsynthese abschloss. Von 2008 bis 2010 war sie Postdoktorandin an der University of California Berkeley, in der Arbeitsgruppe von Prof. A.T. Bell, wo sie die Rolle der Defektstrukturen im Träger in der heterogenen Katalyse geträgerter Vanadatspezies näher untersuchte. Nach einer Tätigkeit als BMBF-Nachwuchsgruppenleiterin an der Ruhr-Universität Bochum von 2010 bis 2014 ist sie seit Oktober 2014 unabhängige Forschungsgruppenleiterin am Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion in Mülheim/Ruhr in Kooperation mit CENIDE. Ihre AG „Nanobasierte heterogene Katalysatoren“ beschäftigt sich im NanoEnergieTechnikZentrum mit der Entwicklung neuartiger Photokatalysatoren aus nanoskaligen Strukturen und dem Verständnis der photokatalytischen CO_2 -Reduktion an Titandioxid.



Angelika Heinzl. Foto: Max Greve

*Die Nadel im Heuhaufen zu suchen erscheint
bisweilen einfacher als neue Materialien für
verbesserte Brennstoffzellen zu finden. Methoden der
kombinatorischen Materialentwicklung versuchen
Abhilfe zu schaffen.*

Neue Wege in der Materialforschung

Kombination von Mikrobrennstoffzellen und
Hochdurchsatzmethoden zur Entwicklung innovativer
Brennstoffzellenkatalysatoren

Von Angelika Heinzl, Alfred Ludwig und Benedikt Funke

Brennstoffzellen – Chancen, Potenziale, Markthemmnisse

Im Bereich regenerativer Energien stellen Brennstoffzellen eine vielversprechende Technologie zur Energiespeicherung dar. Anders als Batterien nutzen Brennstoffzellen nachfüllbare Brennstoffe – in der Regel Wasserstoff –, um elektrischen Strom zu erzeugen. Damit können Brennstoffzellensysteme deutlich schneller wieder aufgeladen oder sogar im Dauerbetrieb versorgt werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, Brennstoffzellen sowohl als

stationäre Energiewandler in der Hausenergieversorgung als auch für mobile Energiespeicher, etwa für Elektrofahrzeuge oder portable Elektronikgeräte, zu nutzen. So sind bereits erste Brennstoffzellenheizgeräte verschiedener Hersteller verfügbar und der weltweit größte Automobilhersteller Toyota brachte 2015 das erste wasserstoffbetriebene Brennstoffzellenfahrzeug, den Mirai (japanisch für Zukunft), auf den Markt.

Das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle beruht auf der sogenannten „kalten Verbrennung“,

die eine direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie ermöglicht. In untenstehendem Schaubild ist dies für eine Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle veranschaulicht. Der an der Anode zugeführte Wasserstoff wird mit Hilfe eines Katalysators oxidiert, also in Protonen und Elektronen aufgespalten (A). Während die Protonen bei Temperaturen unter 100 °C durch eine spezielle Elektrolytmembran zur Kathode diffundieren, werden die entstandenen Elektronen über einen äußeren Stromkreis abgeführt (B) und können dort

in einem Verbraucher (z. B. einem Elektromotor) genutzt werden. An der Kathode wird Sauerstoff reduziert und nimmt Elektronen zur Bildung 2-wertiger Sauerstoffionen auf (C). Schließlich reagieren die Protonen mit den Sauerstoffionen zu Wasser und Wärme (D).

Den verwendeten Materialien kommt bei der elektrochemischen Reaktion eine Schlüsselrolle zu. Für eine hohe Leistungsdichte werden insbesondere bei den niedrigen Betriebstemperaturen der PEM-Brennstoffzelle hochaktive Katalysatoren benötigt. Als Standardmaterial kommen derzeit Platinmetalle und deren Legierungen zum Einsatz, was vor allem auf die hohe katalytische Aktivität und die chemische Beständigkeit des Edelmetalls zurückzuführen ist. Durch die Verwendung von Nanopartikeln wird die spezifische Oberfläche drastisch vergrößert, wodurch die Effektivität erhöht und damit die benötigte Menge reduziert werden kann. Die Preise für Platin sind in den letzten Jahren stark gestiegen, da es als

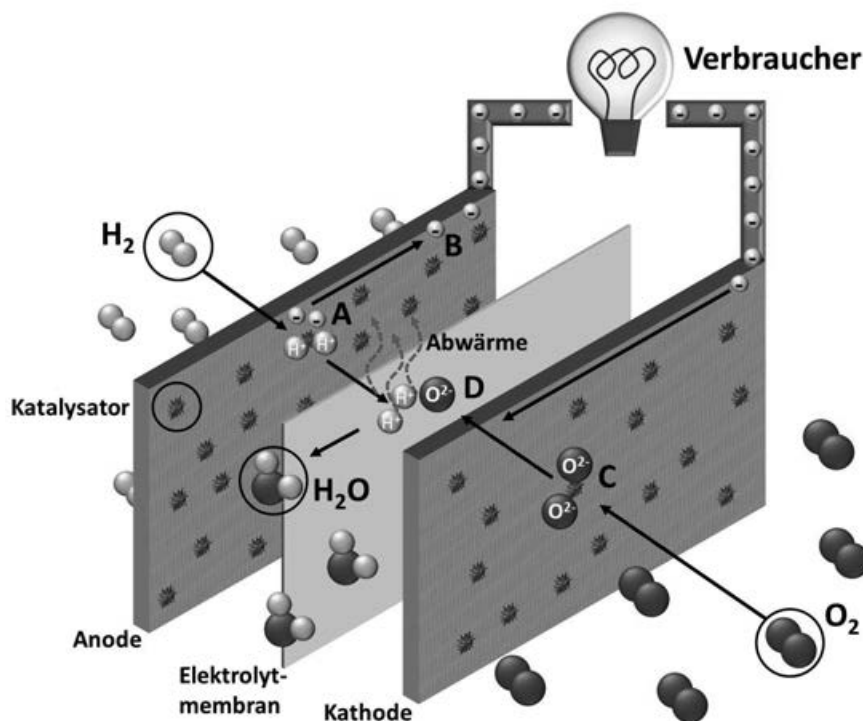
Katalysatormaterial auch in vielen weiteren Bereichen Anwendung findet, beispielsweise im Abgasstrang von Automobilen. Laut einer Studie der Unternehmensberatung Roland Berger stellt die Verwendung platinbasierter Katalysatoren den zentralen Kostentreiber für Brennstoffzellensysteme und damit ein großes Hindernis bei der Markteinführung dar. Die Entwickler*innen von Brennstoffzellen befassen sich daher intensiv mit der Suche nach alternativen Katalysatormaterialien. [1][2]

Dies gestaltet sich jedoch durchaus herausfordernd. Aufgrund der komplizierten elektrochemischen Prozesse an den Elektroden ist eine detaillierte Vorhersage über das Verhalten bestimmter Materialien kaum möglich. Neben der Zusammensetzung der Materialien selbst hat beispielsweise auch die Morphologie (Größe, Oberfläche, Porosität, etc.) einen enormen Einfluss auf die Güte des Katalysators. Daher werden neue Materialien aufgrund bestimmter Eigenschaften und Erfahrungen ausgewählt und anschließend elektro-

chemisch vermessen. Dabei können die Wissenschaftler*innen auf spezielle Methoden zurückgreifen, die es ermöglichen, die Katalysatormaterialien zu charakterisieren, ohne sie in eine vollständige Brennstoffzelle integrieren zu müssen. Beispiele sind die sogenannte zyklische Voltammetrie, die elektrochemische Impedanzspektroskopie oder die Vermessung mittels rotierender Scheibenelektrode. Bei diesen Messverfahren werden Elektrodenschichten, in die ein neues Material integriert ist, aufgebaut und anschließend untersucht. Dies bedeutet, dass für jedes zu untersuchende Material eine neue Probe hergestellt und vermessen werden muss. Dieser Prozess ist zeitaufwändig und teuer. Aus Millionen denkbarer Werkstoffkombinationen müssen solche herausgefiltert werden, die eine Innovation versprechen. Deshalb gleicht die Identifikation neuer, leistungsfähiger Katalysatoren der Suche nach der Nadel im Heuhaufen.

Hochdurchsatzmethoden zur schnellen Entwicklung neuer Materialien

Um über diesen „Trial-and-error“-Ansatz hinaus schneller zu Ergebnissen zu kommen, wurden im Laufe der letzten Jahre neue Methoden entwickelt, die nach dem Prinzip der kombinatorischen Materialentwicklung vorgehen. Bei diesen Hochdurchsatzmethoden werden Prozesse und Messmethoden verwendet, die sowohl die parallele Herstellung als auch die Charakterisierung einer großen Anzahl von Proben ermöglichen. Dabei unterscheiden sich die Proben in vorher definierten, systematisch und graduell veränderten Parametern, etwa der Legierungszusammensetzung, der Schichtdicke, der Partikelgröße oder Oberflächenbeschaffenheit. Eine solche Ansammlung von Proben wird Materialbibliothek genannt. Am Lehrstuhl Werkstoffe der Mikrotechnik (WdM) der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung



(1) Prinzipskizze einer Brennstoffzelle.
Quelle: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik



Benedikt Funke. Foto: Max Greve

von Prof. Alfred Ludwig werden solche Hochdurchsatzmethoden für verschiedenste Anwendungen entwickelt. Dazu gehören Materialien zur Energiespeicherung, zur Herstellung von Aktorschichten in Mikrosystemen oder zur heterogenen Katalyse in Energiewandlern. Herzstück der Entwicklungsarbeiten ist dabei eine kombinatorische Beschichtungsanlage, bei der Materialien mit Hilfe beschleunigter Ionen, die in einem Plasma erzeugt werden, auf einem Substrat abgeschieden werden können. Dieser Prozess wird als Sputtern bezeichnet. Durch die gleichzeitige Verwendung mehrerer Beschichtungsmaterialien – sogenannte Targets – und die Nutzung von beweglichen Blenden, welche die Targets zeitweise während der Beschichtung verdecken, können gezielt multinäre Dünnschicht-Materialbibliotheken mit wohldefinierten Zusammensetzungsgradienten hergestellt werden. [3]

Diese werden anschließend mittels elektrochemischer Hochdurchsatzmethoden quantifiziert. Eine Möglichkeit ist beispielsweise die Vermessung durch eine Rastertropfenzelle, bei der eine zyklische Voltammetrie punktgenau über feine Glaskanülen, in denen sich ein Elektrolyt und die Referenzelektrode befinden, realisiert wird. In einem sequentiellen Messvorgang kann so eine „Karte“ der katalytischen Eigenschaften der Materialbibliothek erstellt werden. Diese Messmethode ist sehr präzise, benötigt jedoch einen hohen technischen Aufwand und lange Messzeiten. [4] Mit dem Center for Electrochemical Science (CES) der Ruhr-Universität Bochum befindet sich eine der weltweit führenden Gruppen auf diesem Gebiet in Nordrhein-Westfalen.

Neben der Nutzung elektrochemischer Prüfmethode können Katalysatoren auch über die Wärmeentwicklung während der Reaktion charakterisiert werden, entweder durch eine Temperaturerhöhung (exotherme Reaktion) oder eine Temperatursenkung (endotherme

Reaktion). Die Messung erfolgt über die Aufnahme der anfallenden Wärmestrahlung mit Hilfe von Infrarot-Kameras. Dieses Verfahren wird als Infrarot-Thermographie bezeichnet. Es ist gut geeignet zur Vermessung von Materialbibliotheken, da mit Hilfe der Kamera die gesamte Bibliothek erfasst werden kann und damit eine parallele Vermessung möglich ist. Für Verbrennungskatalysatoren wird dieses Prinzip seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt. In einer Reaktionskammer, die über einen optischen Zugang für die IR-Kamera verfügen muss, wird die zu vermessende Materialbibliothek auf eine genau definierte Temperatur erhitzt. Anschließend werden die Brenngase in die Messkammer eingeleitet und so die Verbrennungsreaktion (Oxidation) an den einzelnen Katalysatoren aktiviert. Durch die Messung der Temperaturerhöhung relativ zur eingestellten Grundtemperatur kann auf den Reaktionsumsatz und damit auf die Güte der Katalysatoren geschlossen werden. Da nicht jedes Material bei gleicher Temperatur die gleiche Wärmestrahlung emittiert, ist eine exakte Kalibrierung des Systems notwendig. Zudem müssen Einflussfaktoren wie beispielsweise die Position des Katalysators innerhalb der Materialbibliothek, die Temperaturverteilung innerhalb der Messkammer oder das Strömungsverhalten der Brenngase untersucht werden. [5]

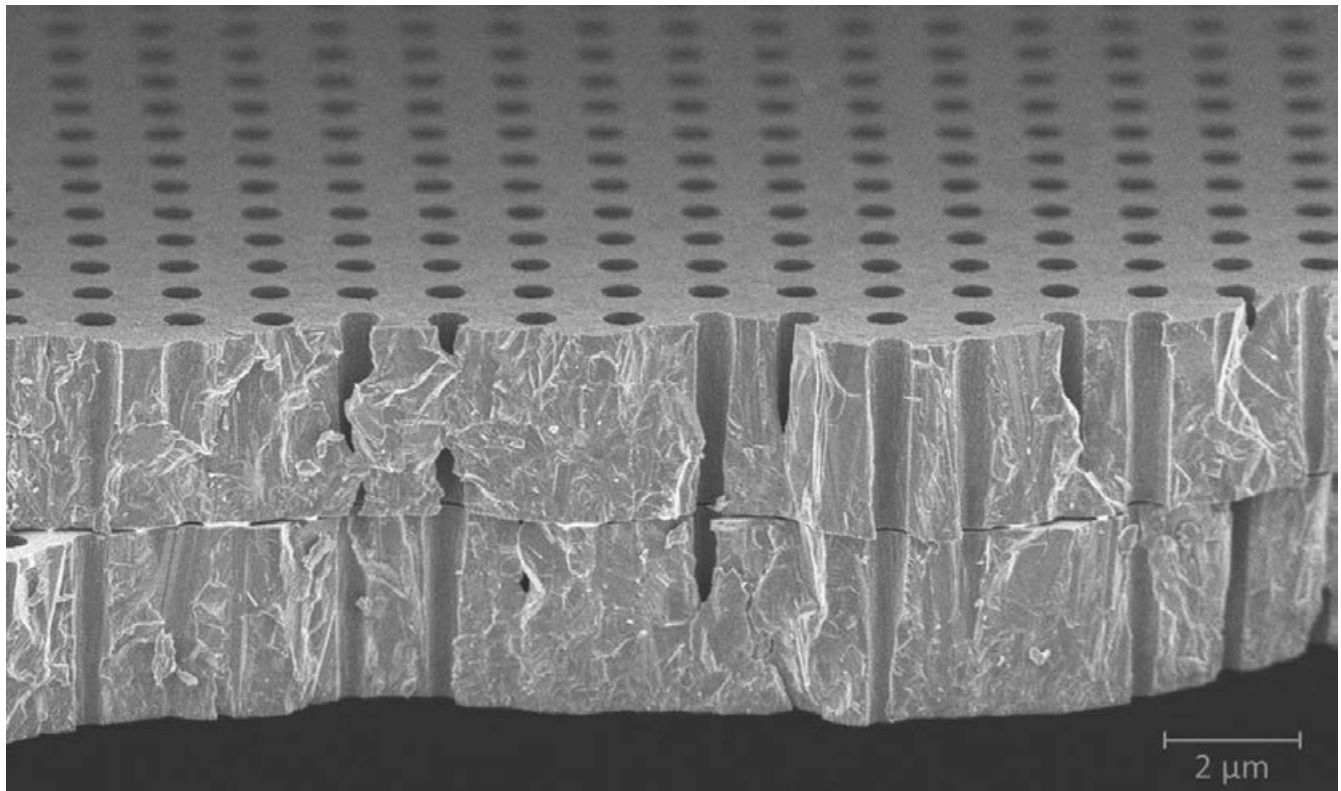
Brennstoffzellenreaktionen sind exotherm. Das bedeutet, sie sind prinzipiell für die Charakterisierung mittels IR-Thermographie geeignet. Die emittierte Wärme entsteht durch die Verlustleistung, die beispielsweise aufgrund elektrischer Widerstände oder an den Katalysatoren erzeugt wird. Um die IR-Thermographie jedoch für die Charakterisierung von Brennstoffzellen zu erschließen ergeben sich einige Herausforderungen. Zum einen gestaltet sich die optische Zugänglichkeit schwierig: Die Brennstoffzellenmembran wird in der Regel durch ein Strom führendes Kohlenstoffvlies sowie die Bipolar-

platten zur mechanischen Stabilisierung und Gaszuführung verdeckt. Zum anderen kann es innerhalb des Polymerelektrolyten zu Querverbindungen der Protonenleitung kommen, die das Wärmesignal „verschwimmen“ lassen. Grund hierfür ist die sogenannte Tortuosität (Maß für die Querverzweigung) der Protonen leitenden Nanokanäle innerhalb der Membran, die dazu führt, dass Protonen auch in horizontaler Richtung durch die Membran wandern können. Daher konnten Elektroden bisher nicht im Betrieb mittels IR-Thermographie untersucht werden, und Messanwendungen beschränken sich derzeit auf die Analyse der CO-Beständigkeit von Katalysatoren, die Charakterisierung von Katalysatorschichtdicken oder die Detektion von Löchern in der Brennstoffzellenmembran. [6][7]

Mikrobrennstoffzellen als Chance für die Materialentwicklung

Die Anwendung von Brennstoffzellen als tragbare Ladestation hat in den letzten Jahren den Weg in den Markt gefunden. Diese Mikrobrennstoffzellen können dazu genutzt werden, verschiedene Elektronikgeräte (Smartphone, Audioboxen, Laptops, etc.) bei Bedarf aufzuladen. Dies wird insbesondere dann interessant, wenn eine Steckdose nicht unmittelbar zur Verfügung steht, etwa bei Radtouren, Camping-Ausflügen oder beim Grillen im Park.

Um Mikrobrennstoffzellen mittelfristig direkt in die Elektronikgeräte integrieren zu können, bemühen sich die Entwickler, die Systeme weiter zu miniaturisieren. Dazu werden Technologien eingesetzt, die auch zur Herstellung von Computerchips oder Mikrosensoren Anwendung finden. Mit Hilfe von Technologien der Halbleiterindustrie können Mikrokanäle, dünne Schichten und Membranen sowie spezielle Mikrostrukturen hergestellt werden, die um ein Vielfaches filigraner sind als herkömmliche Brennstoffzellenkomponenten. Dadurch lassen



(2) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer mikrostrukturierten Silizium-Membran zur Herstellung von Mikrobrennstoffzellen.
Quelle: IMS CHIPS

sich neue Konzepte realisieren, die eine Integration sämtlicher Einzelkomponenten auf einem winzigen Chip ermöglichen. Das Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) entwickelt seit 2011 gemeinsam mit dem Institut für Mikroelektronik Stuttgart (IMS CHIPS) dünne, mikrostrukturierte Siliziummembranen, aus denen sich solche Mikrobrennstoffzellen herstellen lassen. Eine 5 µm dünne Trägermembran mit durchgehenden Mikrokanälen dient als Basis zur Herstellung einer voll integrierten Brennstoffzellenmembran. In die Mikrokanäle wird ein Polymerelektrolyt integriert, während auf der Oberfläche die Katalysatorschicht und eine Stromableiterschicht abgeschieden werden.

Der Nutzen von Mikrobrennstoffzellen ist jedoch nicht auf die Anwendung als Energieversorgung für portable Elektronikgeräte beschränkt. Der geringe Materialeinsatz sowie das schnelle Reaktionsverhalten bei Temperatur- oder Feuchteänderung aufgrund der kleinen Masse eröffnen

interessante Möglichkeiten für die Materialentwicklung: Da innerhalb von Entwicklungsprozessen oft nur kleine Mengen – beispielsweise von Katalysatornanopartikeln – zur Verfügung stehen, ist der Aufbau von Mikrobrennstoffzellen oft leichter zu realisieren. Zudem können Entwicklungszyklen durch die kurzen Charakterisierungszeiten optimiert werden. [8]

Entwicklung eines neuen Verfahrens zur schnellen Entwicklung von Brennstoffzellenkatalysatoren

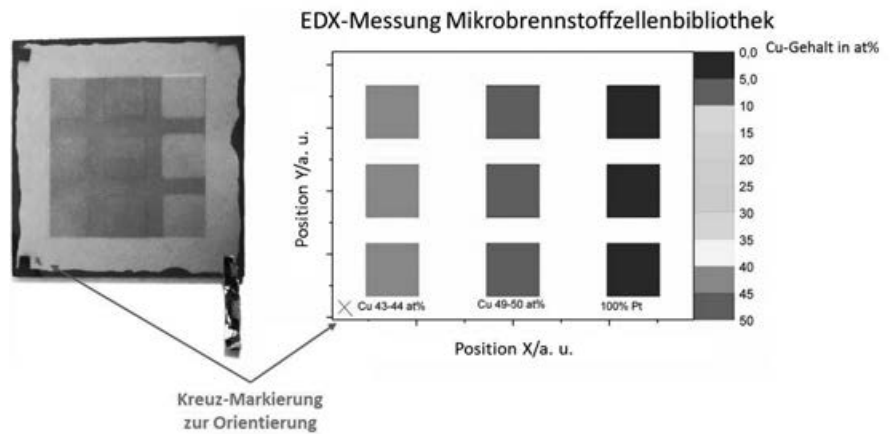
Die Kombination von Hochdurchsatzmethoden und Mikrobrennstoffzellen birgt nun einen besonderen Charme. Durch den Aufbau von „Mikrobrennstoffzellen-Bibliotheken“ können verschiedenste Materialkombinationen direkt im System parallel in kurzer Zeit charakterisiert werden. Dieser Gedanke wurde von ZBT und WdM in dem gemeinsam durchgeführten Projekt „Entwicklung eines Ver-

fahren zur schnellen Herstellung und Charakterisierung von Katalysatorschichten auf einem Silizium-Substrat“ mit Hilfe einer MERCUR-Anschubförderung verfolgt. Ziel des Projekts war es, die Grundlagen zur Etablierung eines solchen Messverfahrens zu schaffen. Die am ZBT und IMS CHIPS entwickelten Mikrobrennstoffzellenmembranen dienen dabei gemeinsam mit der am Lehrstuhl WdM zur Verfügung stehenden Methode zur Herstellung von Materialbibliotheken als Grundlage. Als Beispielwerkstoff eignen an dieser Stelle Platin-Kupfer Legierungen, ein aus der Literatur bereits relativ umfassend untersuchtes Materialsystem, an dem sich die neue Messmethode hervorragend verifizieren lässt. [9, 10] So nimmt Kupfer selbst zwar kaum an der Katalyse in Brennstoffzellen teil und kann dort sogar zu Schädigungen führen, es hat jedoch einen positiven Einfluss auf die Güte des Platinkatalysators. Ein weiterer Vorteil des Systems Cu-Pt ist die gleichartige Kristallstruktur für beide Elemente (kubisch flächen-

zentriert). Die damit einhergehende vollständige Mischbarkeit ermöglicht eine Variation der chemischen Zusammensetzung ohne Änderung der Kristallstruktur, wodurch eine phaseninduzierte Änderung der katalytischen Aktivität ausgeschlossen werden kann.

In einem ersten Schritt wird nun zunächst eine Materialbibliothek auf einem festen Siliziumsubstrat, einem sogenannten Wafer, hergestellt, um die Eigenschaften bestimmter Legierungen näher zu untersuchen. Dazu werden im Vorfeld der Probenherstellung mittels mikrotechnischer Methoden (Photolithographie, anisotropes Si-Ätzen) Schattenmasken für die Beschichtung der Materialbibliotheken gefertigt. Diese Schattenmasken ermöglichen die örtliche Trennung der einzelnen Bereiche einer Materialbibliothek. Im speziellen Fall wurde ein Design gewählt, das die Abscheidung von 69 diskreten Probenfeldern mit sich ändernder Zusammensetzung und Schichtdicke ermöglichte. Diese wurden anschließend mittels zyklischer Voltammetrie an einer Rastertropfenzelle am Centre for Electrochemical Science (CES) der RUB untersucht. Zunächst muss jedoch ein sogenanntes „Dealloying“ (engl. „entmischen“) durchgeführt werden. Dabei wird mittels eines elektrochemischen Ätzprozesses das an der Oberfläche liegende Kupfer (einige Atomlagen) entfernt und es bleiben reine Pt-Oberflächen zurück. Diese unterscheiden sich in Porosität, spezifischer Oberfläche und mechanischem Spannungszustand und damit in ihrer katalytischen Aktivität. Deutlich wurde bei den elektrochemischen Voruntersuchungen, dass Cu-Anteile von über 60 wt% dazu führen, dass keine geschlossene Platinoberfläche mehr durch das Dealloying erzeugt werden kann und stets Kupfer an der Oberfläche verbleibt.

Im zweiten Schritt werden unterschiedliche Pt-Cu-Legierungen auf der mikrostrukturierten Mikrobrennstoffzellenmembran



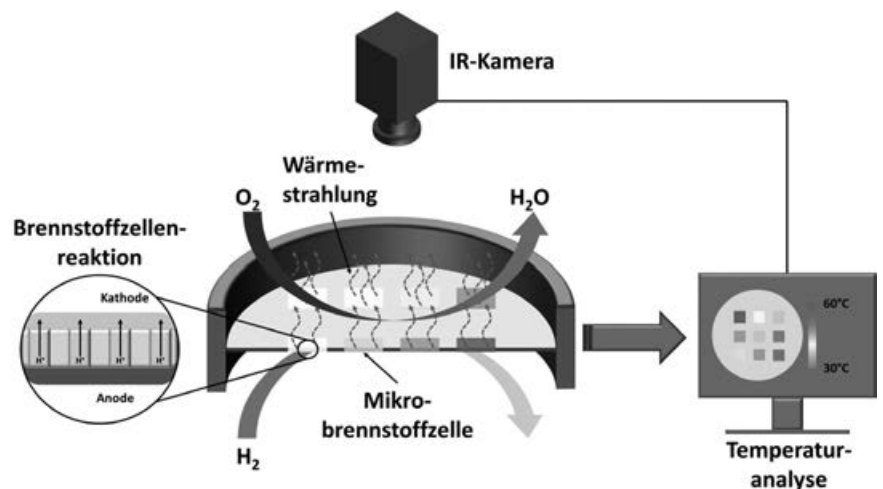
(3) Aufbau einer ersten Materialbibliothek auf einer dünnen, mikrostrukturierten Siliziummembran mit Probenfeldern aus zwei verschiedenen Metalllegierungen und reinem Platin als Referenz.

Quelle: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik/Werkstoffe der Mikrotechnik, Ruhr-Universität Bochum

aufgebracht. Dabei kommt das gleiche Herstellungsverfahren zum Einsatz, wie zuvor bei den Voruntersuchungen, es werden also dünne Schichten auf der Oberfläche der Membran abgeschieden. Mit Blick auf reale Brennstoffzellenanwendungen ist dies ein Nachteil, da dort für gewöhnlich nanopartikuläre Katalysatoren zum Einsatz kommen. Trotzdem ist der Aufbau einer solchen Mikrobrennstoffzellen-Bibliothek ein erster erfolgreicher Schritt zur Verknüpfung von Hochdurchsatzmethoden und Mikrobrennstoffzellen.

Neben der Herstellung der Mikrobrennstoffzellen-Bibliothek ist der Aufbau einer geeigneten

Messkonfiguration entscheidend. Da die verwendeten Mikrobrennstoffzellen die Komponenten der Elektrode (Elektrolyt, Katalysator, Stromableiter) auf einem gemeinsamen Substrat vereinen, kann ein optischer Zugang auf die Brennstoffzellenreaktion realisiert werden. Somit wird die Charakterisierung der Brennstoffzellenreaktion mittels IR-Thermographie möglich und die Mikrobrennstoffzellen können während des Betriebs parallel vermessen werden. Dies senkt die Messzeiten im Vergleich zur sequentiellen Einzelvermessung mittels Rastertropfenzelle oder einzelner Mikrobrennstoffzellen erheblich. Der Messaufbau selbst



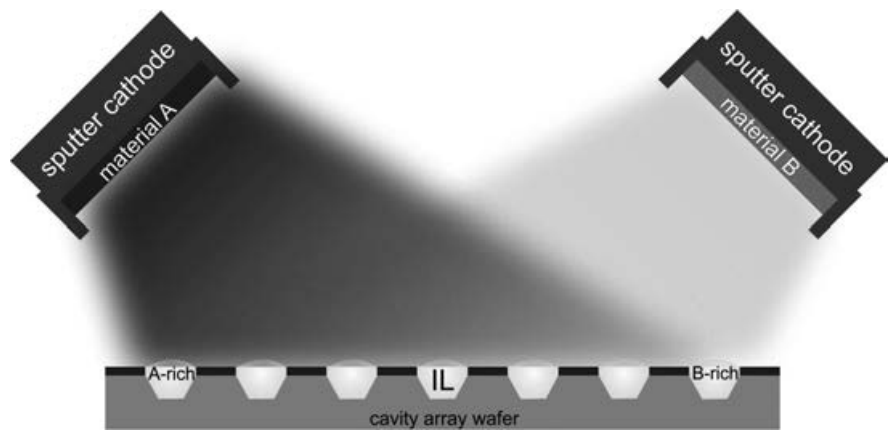
(4) Prinzip der Charakterisierung von Mikrobrennstoffzellen-Bibliotheken mittels IR-Thermographie.

Quelle: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik

stellt im Prinzip eine Messkammer dar, die wie eine Brennstoffzelle in einen Anoden- und einen Kathodenbereich unterteilt ist und von der Mikrobrennstoffzellen-Bibliothek separiert wird. Durch ein optisches Glas, das transparent für Strahlung im Infrarotbereich ist, wird der Blick der IR-Kamera auf die Bibliothek gewährleistet. Gaszuführungen und elektrische Kontakte sichern den Brennstoffzellenbetrieb bei einstellbaren Betriebspunkten.

Anwendung von Hochdurchsatzmethoden im Bereich alkalischer Brennstoffzellen

Die Basis für die Verknüpfung von Mikrobrennstoffzellen und Hochdurchsatzmethoden konnte durch die erfolgreiche Zusammenarbeit der beiden Ruhrgebiets-Institute etabliert werden. Aufbauend darauf soll die Messmethode nun weiterentwickelt und in die konkrete Materialentwicklung umgesetzt werden. Ein spannendes Feld, auf dem die Messmethode eingesetzt werden kann, stellen alkalische Brennstoffzellen dar. Bei diesem Brennstoffzellenkonzept findet keine Ionenleitung des aufgespaltenen Wasserstoffs von der Anode zur Kathode statt, sondern von an der Kathode gebildeten Hydroxid-Ionen. An der Anode reagieren Hydroxid-Ionen und Wasserstoffionen schließlich wieder zu Wasser. Aufgrund der niedrigeren anliegenden Potentiale während der Reaktion an den Elektroden bei gleicher Potenzialdifferenz können prinzipiell höhere Wirkungsgrade erzielt werden. Zudem ist die Verwendung edelmetallfreier Katalysatoren wie Nickel möglich. Jedoch stellen alkalische Brennstoffzellen extrem hohe Anforderungen an die verwendeten Elektrolytmaterialien bzw. Brenngase. So bedingt die Verwendung des alkalischen Elektrolyten – in der Regel Kaliumhydroxid (KOH), dass die verwendeten Gase frei von CO_2 sein müssen, da es sonst zu einer Reaktion im Elektrolyten und letztendlich dem Versagen der Zelle



(5) Prinzip des Co-Sputterns in ionischen Flüssigkeiten zur Erzeugung hochreiner Legierungsnanopartikel.

Quelle: Werkstoffe der Mikrotechnik, Ruhr-Universität Bochum

kommen würde. Aus diesem Grund haben sich alkalische Brennstoffzellen trotz ihres theoretisch großen Potentials nur in Nischenanwendungen, insbesondere der Raumfahrt etablieren können. Die kombinatorische Materialentwicklung ist an dieser Stelle ein ideales Entwicklungskonzept, um neue, leistungsfähige Elektrolyte und Katalysatoren zu entwickeln.

Daher haben sich die Ruhr-Universität Bochum, die Universität Duisburg-Essen, das Zentrum für Brennstoffzellentechnik, das EWE Forschungsinstitut NEXT ENERGY sowie das Institut für Mikroelektronik Stuttgart in einem vom BMBF seit Dezember 2015 geförderten Verbundprojekt zusammengeschlossen, um gemeinsam an neuen, edelmetallfreien Brennstoffzellenmaterialien für alkalische Systeme zu forschen. Dabei sollen die Methoden der kombinatorischen Materialforschung gezielt weiterentwickelt werden, um die Materialbibliotheken der Anwendung Brennstoffzelle näherzubringen. So ist ein zentraler Ansatz des Projekts, den Herstellprozess der gesputterten Katalysatordünnschichten auf Nanopartikel-Bibliotheken zu übertragen. Dazu sollen ionische Flüssigkeiten innerhalb des Co-Sputterns zum Einsatz kommen. Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, die über einen weiten Temperaturbereich

in der flüssigen Phase vorliegen. Durch den niedrigeren Dampfdruck verdunsten diese Stoffe nicht im Vakuum, das zur Erzeugung des Plasmas beim Sputtern notwendig ist und wie es beispielsweise bei Wasser der Fall wäre. Der Co-Sputterprozess führt nun dazu, dass hochreine Legierungs-Nanopartikel in der ionischen Flüssigkeit erzeugt werden, wie es für Brennstoffzellenkatalysatoren nötig ist. Durch Variation der ionischen Flüssigkeiten, der Sputterparameter und der Sputtertargets können Nanopartikel-Materialbibliotheken mit einer großen Bandbreite an Materialeigenschaften parallel erstellt werden. [11]

Das Center for Electrochemical Science der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Prof. Wolfgang Schuhmann wird diese Nanopartikel anschließend mithilfe von Hochdurchsatzmethoden elektrochemisch analysieren. Damit kann ein „Vorscreening“ erfolgen, bei dem interessante Materialkombinationen identifiziert werden. Diese Kandidaten werden anschließend durch den Lehrstuhl der Technischen Chemie I (Prof. Stephan Barcikowski) an der Universität Duisburg-Essen durch ein innovatives Laserablationsverfahren in größeren Mengen hergestellt. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der Ablation fester Substanzen in Flüssigkeiten durch die Verwen-

derung ultrakurzer Laserpulse. Dies führt zur Generierung nanoskaliger, hochreiner Partikel, die aus der Flüssigkeit direkt auf einem Substrat abgeschieden werden können. [12] In diesem Fall sind dies die mikrostrukturierten Membranen, die vom Institut für Mikroelektronik Stuttgart (Prof. Joachim Burghartz) auf die Anwendung in alkalischen Systemen angepasst werden, indem statt des üblichen Siliziums ein KOH-beständiges Siliziumnitrid eingesetzt wird. In diese Membranen wird ein über ein spezielles Tauchbeschichtungsverfahren der alkalische Elektrolyt integriert. Dabei ist die Variation verschiedener Elektrolytmaterialien zur Analyse der Ionenleitfähigkeit möglich. Durch den Aufbau von mehreren Membranen auf einem einzigen Wafer mit unterschiedlichen Materialkonfigurationen (Elektrolyt + Katalysator + Stromableiter) entsteht so eine Systembibliothek, bei der alle Brennstoffzellenkomponenten zusammentreffen und parallel im Brennstoffzellenbetrieb charakterisiert werden können. Dies erfolgt mit Hilfe der IR-Thermographie am Zentrum für Brennstoffzellen Technik und ermöglicht die Identifikation relevanter Kombinationen aus Katalysator und Elektrolyt. Der Transfer in die Anwendung zu großskaligen Brennstoffzellen erfolgt im letzten Schritt durch das EWE Forschungszentrum Energietechnologie unter Leitung von Prof. Carsten Agert.

Zusammenfassung

Die Entwicklung neuer Brennstoffzellenkatalysatoren mit dem Ziel der Effizienzsteigerung und Kostensenkung von Brennstoffzellensystemen stellt ein herausforderndes Gebiet der Materialforschung dar. Kombinatorische Herstellungsverfahren und Hochdurchsatzmethoden zur Charakterisierung bieten daher ein enormes Potenzial, die Entwicklungsdauer und -kosten signifikant zu senken. Durch Kombination dieser Methoden mit

neuartigen Mikrobrennstoffzellenkonzepten wird der Aufbau von Mikrobrennstoffzellenbibliotheken möglich, welche die parallele Vermessung der Brennstoffzellenmaterialien im Betrieb erlauben. Eine erste Anwendung dieses neuen Ansatzes wird durch ein BMBF-gefördertes Projekt realisiert, an dem Institute mehrerer Ruhrgebiets-Universitäten beteiligt sind. Das Projekt verfolgt das Ziel, neue Materialien für alkalische Brennstoffzellen zu entwickeln.

Summary

Fuel cells have succeeded in finding their way onto the market. Automotive, portable and combined heat and power applications are commercially available. Still, one major drawback of fuel cells can be found in the use of expensive materials, especially precious metal catalysts.

However, the development of new catalyst materials has turned out to be a challenging task because the electrochemical reactions at the electrodes depend on numerous, interdependent parameters. That is why statistical approaches, so-called high-throughput or combinatorial methods, in material processing as well as material characterization have been established. They allow the manufacturing and validation of material libraries which exhibit a wide variety of material parameters, e. g. in the range of morphology or content of certain metal alloys. In this way, development times can be reduced significantly.

In addition, micro fuel cells can also be interesting for material development. The small size is advantageous when it comes to material usage, temperature distribution and characterization times. Thus, the combination of combinatorial methods and micro fuel cells

can boost material development in fuel cells to a new level. That is why the Fuel Cell Research Center (ZBT) in Duisburg and the Chair for MEMS materials at the Ruhr University of Bochum have merged their competences and developed a new method for the manufacturing and characterization of innovative micro fuel cell libraries. State-of-the-art technologies such as sputter deposition and infrared-thermography are used to generate silicon-based micro fuel cells with changing material properties and to validate them in-situ while the fuel cell reaction takes place.

Besides a successful proof of concept in a MERCUR-funded research project a first application of the method will be developed in the field of alkaline fuel cells where catalyst and electrolyte materials are lagging behind acid-based fuel cell systems.

Anmerkungen/Literatur

- [1] W. Bernhardt, S. Riederle, M. Yoo; *Fuel Cells – A realistic alternative for zero emission?*; Roland Berger Strategy Consultants, Studie 2013
- [2] O. Z. Sharaf, M. F. Orhan; *An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications; Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), 810–853
- [3] A. I. Mardare, A. Ludwig, A. Savan, A. D. Wieck, A. W. Hassel; *Combinatorial investigation of Hf-Ta thin films and their anodic oxides*; *Electrochimica Acta* 55 (2010), 7884–7891
- [4] A. S. Bandarenka, E. Ventosa, A. Maljusch, J. Masab, W. Schuhmann; *Techniques and methodologies in modern electrocatalysis: evaluation of activity, selectivity and stability of catalytic materials*; *Analyst* 139 (2014), 1274–1291
- [5] J. Loskyll, K. Stoewe, W. F. Maier; *Infrared Thermography as a High-Throughput Tool in Catalysis Research*; *ACS Combinatorial Science* 14 (2012), 295–303
- [6] G. Bender, W. Felt, M. Ulsh; *Detecting and localizing failure points in proton exchange membrane fuel cells using IR thermography*; *Journal of Power Sources* 253 (2014), 224–229
- [7] Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi; *High-throughput screening of*

- PEMFC anode catalysts by IR thermography*; Applied Surface Science 223 (2004), 220–223
- [8] M. Borghei, G. Scotti, P. Kanninen, T. Weckman, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, S. Franssila, E. I. Kauppinen, T. Kallio, V. Ruiz; *Enhanced performance of a silicon microfabricated direct methanol fuel cell with PtRu catalysts supported on few-walled carbon nanotubes*; Energy 65 (2014), 612–620
- [9] K.C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yua, P. Strasser; *Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt–Cu and Pt–Cu–Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)*; Journal of Power Sources 186 (2009), 261–267
- [10] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser; *Dealloyed Pt–Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes*; J. Phys. Chem. C 112 (2008), 2770 – 2778
- [11] D. König, K. Richter, A. Siegel, A.-V. Mudring, A. Ludwig; *High-Throughput Fabrication of Au–Cu Nanoparticle Libraries by Combinatorial Sputtering in Ionic Liquids*; Advanced Functional Materials 24 (2014), 2049–2056
- [12] J. Jakobi, A. Menéndez-Manjón, V. S. K. Chakravadhanula, L. Kienle, P. Wagener, S. Barcikowski; *Stoichiometry of alloy nanoparticles from laser ablation of PtIr in acetone and their electrophoretic deposition on PtIr electrodes*; Nanotechnology 22 (2011), 145601 (7pp)

Die Autor*innen

Angelika Heinzl studierte Chemie an den Universitäten Münster und Kiel. 1986 promovierte sie an der Universität Oldenburg bei Prof. Carl-Heinz Hamann mit einer physikalisch-chemischen Arbeit zum Thema der Elektrooxidation von Alkoholen, speziell der Detektion radikalischer Intermediate. Anschließend arbeitete Angelika Heinzl am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg, ab 1997 als Abteilungsleiterin der Abteilung Energietechnik mit dem Schwerpunkt Forschung und Entwicklung Wasserstofftechnologie, Brennstoffzellen- und Batterieentwicklung. Seit 2001 ist sie Inhaberin des Lehrstuhls für Energietechnik der Universität Duisburg-Essen. Dort gründete sie 2001 das Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) und ist seitdem wissenschaftliche Leiterin des Instituts. Mit etwa 100 Mitarbeiter*innen verfolgt das ZBT das Ziel, die Markteinführung neuer Energiewandler durch Forschung und Entwicklung zu flankieren. Schwerpunktt Themen des ZBT sind die Wasserstofftechnik, die Brennstoffzelle, die Li-Ionen-Batterien und die Elektrolyse von Wasser.

Alfred Ludwig studierte von 1990 bis 1996 Maschinenbau an der Universität Karlsruhe und schrieb von 1996 bis 1999 seine Doktorarbeit am Institut für Materialforschung, Forschungszentrum Karlsruhe. Nach der Promotion 1999 war er bis 2002 wissenschaftlicher Mitarbeiter des Forschungszentrums

caesar, Bonn in der Gruppe „smart materials“. Ludwig war von 2002 bis 2007 Juniorprofessor für „Werkstoffe der Mikrotechnik“ am Institut für Werkstoffe der Fakultät Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum (RUB) und von 2002 bis 2008 Leiter der Arbeitsgruppe „Kombinatorische Materialforschung“ am Forschungszentrum caesar, Bonn. 2007 erfolgte die Ernennung zum Universitätsprofessor, bis 2010 war er DFG-Heisenberg-Professor für „Werkstoffe der Mikrotechnik“ an der RUB. Seit 2009 ist er Sprecher des „Materials Research Departments“ an der RUB, seit 2010 Heisenberg-Professor für „Werkstoffe der Mikrotechnik“ an der RUB und Geschäftsführender Direktor des Instituts für Werkstoffe.

Benedikt Funke studierte Maschinenbau an der RWTH Aachen und schloss sein Studium 2010 mit einer Arbeit zu „Design, Simulation und Herstellung eines piezoelektrischen Mikrogenerators“ ab. Seit 2010 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am ZBT und seit 2013 Leiter der ZBT-Arbeitsgruppe „Mikro-Wasserstoffbrennstoffzellen“.

In dem Projekt „Data Driven Materials Design“ lag der Schwerpunkt einerseits auf dem Abgleich von Daten aus Modellierung und Experiment sowie im Auffinden von Korrelationen von Eigenschaften des Materials und seiner Zusammensetzung wie auch die Relation zwischen Materialeigenschaften und Prozessparametern.

Moderne Schatzkarten: Data Driven Materials Design

Datenanalyse für das Design neuer Materialien
Von Ralf Drautz, Alfred Ludwig, Katharina Morik
und Sven Rahmann

Durch die Nutzung effizienter Hochdurchsatzmethoden bei der Synthese sowie bei der Simulation von Materialien fallen riesige heterogene und multidimensionale Datenmengen an. Aus den Daten soll möglichst viel gelernt werden – es soll eine Schatzkarte erstellt werden, mit der das Ziel eines Materials mit neuen oder optimierten Eigenschaften möglichst effektiv und schnell erreicht werden kann. Die schnelle und kosteneffiziente

Optimierung von Materialien bildet dabei eine wichtige Grundlage für die Entwicklung neuer Technologien, die häufig auf spezifische Materialeigenschaften aufsetzen. Die Bedeutsamkeit der effizienten Entwicklung neuer Materialien wird nicht zuletzt durch die 2011 in den USA angestoßene „Materials Genome Initiative: A Renaissance of American Manufacturing“ unterstrichen, deren Ziel ist, durch eine rationalere Entwicklung von Werk-

stoffen die Dauer bis zur Markteinführung zu halbieren. Ein zentraler Bestandteil der „Materials Genome Initiative“ besteht aus der verbesserten Analyse und Verfügbarkeit von Materialdaten.

In dem vom Mercator Research Center Ruhr (MERCUR) geförderten Projekt „Data Driven Materials Design“ lag der Schwerpunkt einerseits auf dem Abgleich von Daten aus Modellierung und Experiment sowie im Auffinden von Korrelatio-



Ralf Drautz. Foto: Max Greve

nen von Eigenschaften des Materials und seiner Zusammensetzung wie auch die Relation zwischen Materialeigenschaften und Prozessparametern.

Das Projekt wurde von Wissenschaftler*innen der drei UA Ruhr-Standorte beantragt: Ralf Drautz und Alfred Ludwig (Bochum), Katharina Morik (Dortmund) und Sven Rahmann (Essen).

Am Lehrstuhl „Werkstoffe der Mikrotechnik“ von Alfred Ludwig an der Ruhr-Universität Bochum werden neue Materialsysteme im Dünnschichtverfahren synthetisiert und analysiert. Auf einem Wafer können ganze Materialbibliotheken, das heißt Materialien mit systematisch variierender Zusammensetzung, erzeugt und untersucht werden. Im Zusammenspiel mit einer schnellen und automatischen Charakterisierung der relevanten Eigenschaften der Materialbibliotheken mit Hochdurchsatzverfahren können neue Materialeigenschaften systematisch entdeckt oder bekannte Eigenschaften optimiert werden. Neuere Erfolge umfassen die Optimierung von Formgedächtnislegierungen, von Materialien mit verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften für die Umwandlung von Abwärme in Strom, von magnetischen Werkstoffen sowie Anwendungen für Superlegierungen, welche in Gasturbinen zu Einsatz kommen.

Moderne, sogenannte „ab-initio“-Methoden in der Computersimulation, wie sie am „Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation“ (ICAMS) der Ruhr-Universität Bochum zum Einsatz kommen, erlauben die Vorhersage von Eigenschaften hypothetischer Materialien, ohne dass die Materialien im Vorfeld hergestellt werden müssten. Für das Finden oder die Weiterentwicklung von Materialien werden dann tausende oder Millionen von Simulationen automatisiert auf Großrechnern durchgeführt. Auf diese Weise konnte bei ICAMS beispielsweise

eine neue, supraleitende Kristallphase in Eisenborid vorhergesagt werden, die erst im Anschluss hergestellt wurde, es konnten effizientere Materialien für thermoelektrische Anwendungen gefunden werden oder das Auftreten von in Superlegierungen schädlichen, sogenannten topologisch dicht gepackten Phasen nachvollzogen werden.

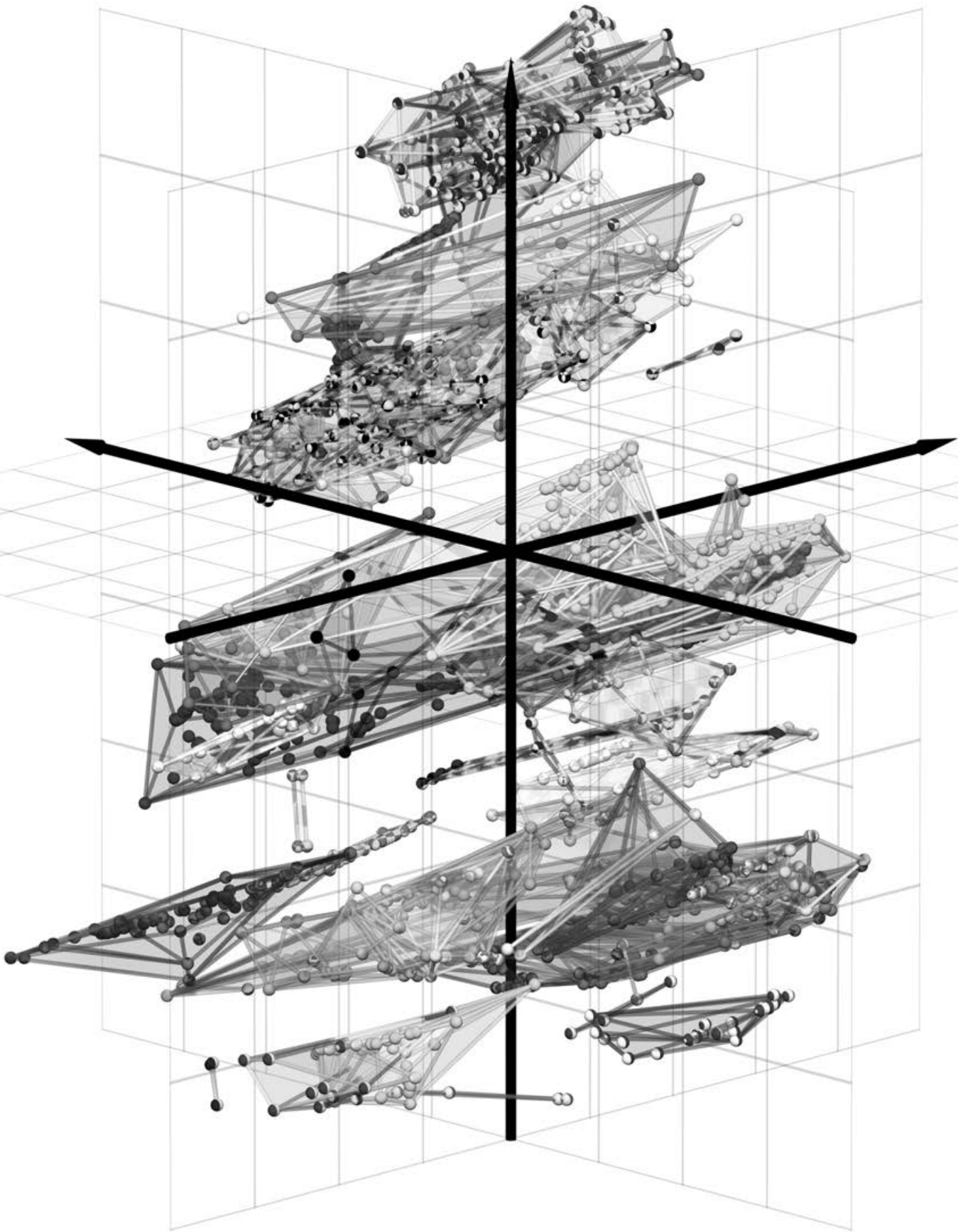
Die Hochdurchsatzexperimente der Gruppe um Alfred Ludwig ergänzen die Simulationen der Gruppe von Ralf Drautz dabei grundsätzlich sehr gut. Allerdings liegen die experimentellen Ergebnisse und die Resultate der Simulationen in ganz verschiedener Form vor. Geht es beispielsweise um die Aufklärung der Kristallstruktur einer bisher unbekanntem intermetallischen Verbindung, so besteht das experimentelle Ergebnis in der Regel aus einem Spektrum. Die Simulation hingegen macht explizite Vorhersagen zur Kristallstruktur. Aus Effizienzgründen werden die Rechnungen aber oft am absoluten Temperaturnullpunkt durchgeführt. Auch müssen für die Theorie Näherungen in Bezug auf die exakte Lösungen der Vielteilchen-Schrödingergleichung gemacht werden, welche die Zuverlässigkeit der Simulationen einschränken können, so dass Unsicherheiten in den Simulationsdaten ebenso bestehen wie in den experimentellen Resultaten.

Die Analyse solcher großer Datensätze wie sie in den Experimenten und Simulationen in Bochum anfallen ist das Spezialgebiet von Katharina Morik, Sprecherin des SFB 876 „Verfügbarkeit von Information durch Analyse unter Ressourcenbeschränkung“ an der TU Dortmund. An ihrem Lehrstuhl sind verschiedene Werkzeuge zum Data Mining entstanden, darunter beispielsweise das Programm RapidMiner. In dem gemeinsamen Projekt ging es zunächst um Zusammenhänge zwischen Materialeigenschaften mittels Regression und Korrelationsanalyse, so dass nicht alle Werte gemessen, sondern einige aus den vorhande-

nen Werten prognostiziert werden können. Die Röntgendiffraktions-Spektren wurden dann so aggregiert, dass Bereiche mit ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst wurden. Aktives Lernen bestimmt dann im nächsten Schritt, welche Messungen gemacht werden müssen, damit die Werte für alle anderen Punkte vorhergesagt werden können.

Die Analyse von großen Datenmengen hat die rasanten Fortschritte in der Biologie der letzten Jahre erst möglich gemacht und bildet den zentralen Schwerpunkt der Arbeit von Sven Rahmann, Inhaber des Lehrstuhls für Genom-informatik an der Universität Duisburg-Essen und UA Ruhr-Professor für Bioinformatik. Bioinformatiker*innen haben große Erfahrung darin, Fragestellungen aus einer anderen wissenschaftlichen Disziplin zu formalisieren und für Informatiker*innen und Datenwissenschaftler*innen zu übersetzen und zugänglich zu machen. Eine Idee hinter dem Projekt war daher, Methoden der Motivsuche aus der bioinformatischen DNA-Sequenzanalyse auf die Analyse von Röntgendiffraktions-Spektren zu übertragen, um damit direkt Materialeigenschaften aus für einen menschlichen Betrachter nicht offensichtlichen Merkmalen der Spektren vorhersagen zu können.

Ein erster Teil der Arbeit im Projekt „Data Driven Materials Design“ entfiel auf die Durchführung von Hochdurchsatz-Experimenten und Simulationen sowie auf die Einrichtung verbesserter Datenbanken, welche die Grundlage für eine effiziente Analyse der Daten bildet. Damit einher ging, entsprechend dem interdisziplinären Charakter des Projekts, die Entwicklung einer gemeinsamen Sprache und eines gemeinsamen Verständnisses der Daten und der Datenanalyse. Im zweiten Projektteil wurden die Daten mit Methoden der Datenwissenschaften aufbereitet und analysiert. Ein Augenmerk lag dabei auf dem Verständnis und der Interpreta-



(1) Dreidimensionale Strukturkarte für Kristallstrukturen aus sp-valenten Elementen mit Übergangsmetallen.

Quelle: Nachdruck mit Genehmigung von A. Bialon, T. Hammerschmidt and R. Drautz, Chem. Mater., 2016, 28, 2550. Copyright 2016, American Chemical Society

tion der Daten, was eine Reduktion der Daten auf einige wenige Merkmale notwendig macht.

Als Beispiel zeigt die Abbildung eine dreidimensionale Strukturkarte von Kristallstrukturen, welche sp-valente Elemente und Übergangsmetalle enthalten. Die drei Achsen entsprechen Merkmalen, welche sich aus der Elementzusammensetzung der Materialien ergeben und für die interessierende Eigenschaft, in diesem Fall die Kristallstruktur, die größte Bedeutung haben. Als wichtigste Merkmale wurden dabei die Anzahl bzw. Differenz von Valenzelektronen, die atomaren Radien sowie die Elektronegativitäten der Elemente bestimmt.

Die konvexen Bereiche in der Abbildung beschreiben den Existenzbereich je einer Kristallstruktur in einem dimensionsreduzierten, dreidimensionalen Raum. Der kleine Überlapp der verschiedenen Bereiche bedeutet, dass die richtige Kristallstruktur mit großer Wahrscheinlichkeit (86 %) allein aus der Angabe der chemischen Zusammensetzung eines Materials vorhergesagt werden kann. Ist beispielsweise die Kristallstruktur der grundsätzliche Träger einer bestimmten Eigenschaft eines Materials und soll die Kristallstruktur bei der weiteren Optimierung eines Materials beibehalten werden, so lassen sich aus der Karte Grenzen ablesen, innerhalb derer die Zusammensetzung des Materials für weitere Experimente und Simulationen variiert werden kann. Da gerade bei mehrkomponentigen Verbindungen ein experimentelles oder simulationsbasiertes Screening oft sehr aufwändig ist, liefern Strukturkarten aus der Datenanalyse wie in der Abbildung wichtige Hinweise und Entscheidungshilfen für die Entwicklung neuer Materialien, ohne dass eine einzige Simulation oder ein Experiment durchgeführt werden müssten. In diesem Sinn sind Strukturkarten moderne Schatzkarten, die den Weg zur gezielten Entdeckung neuer Materialien mit neuen Eigenschaften weisen.

Summary

High-throughput synthesis and high-throughput simulations hold great potential for a faster and more cost efficient discovery and development of new materials. While it is generally acknowledged that dedicated data science is essential for an adequate analysis of the massive amount of data that is generated in high-throughput processes, in practice, methods from data science and statistical learning only very recently entered the field of materials science. This was the main thrust of the project 'Data Driven Materials Design', where the expertise from groups in materials science and data science was combined for a faster and more efficient analysis of large experimental and simulated data sets.

Die Autor*innen

Ralf Drautz schloss sein Physikstudium an der Universität Stuttgart 1998 mit dem Diplom ab. Von 1999 bis 2003 schrieb er seine Doktorarbeit am Stuttgarter Max-Planck-Institut für Metallforschung, von 1999 bis 2000 war er Visiting Scholar an der University of Texas in Austin. Nach der Promotion 2003 war Ralf Drautz bis 2004 Research Fellow, ab 2005 bis 2008 Senior Research Fellow und Materials Modeling Laboratory Research Fellow an der University of Oxford. 2008 wurde er zum Professor an der Ruhr-Universität Bochum in der Fakultät für Physik und Astronomie ernannt. Dort war er der erste Direktor am neu gegründeten Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation (ICAMS) und steht diesem aktuell als geschäftsführender Direktor vor. Seit 2009 ist er Visiting Professor am Department of Materials der University of Oxford.

Alfred Ludwig studierte von 1990 bis 1996 Maschinenbau an der Universität Karlsruhe und schrieb von 1996 bis 1999 seine Doktorarbeit am Institut für Materialforschung, Forschungszentrum Karlsruhe. Nach der Promotion 1999 war er bis 2002 wissenschaftlicher Mitarbeiter des Forschungszentrums caesar, Bonn in der Gruppe „smart materials“. Ludwig war von 2002 bis 2007 Juniorprofessor für „Werkstoffe der Mikrotechnik“ am Institut für Werkstoffe der

Fakultät Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum (RUB) und von 2002 bis 2008 Leiter der Arbeitsgruppe „Kombinatorische Materialforschung“ am Forschungszentrum caesar, Bonn. 2007 erfolgte die Ernennung zum Universitätsprofessor, bis 2010 war er DFG Heisenberg-Professor für „Werkstoffe der Mikrotechnik“ an der RUB. Seit 2009 ist er Sprecher des „Materials Research Departments“ an der RUB, seit 2010 Heisenberg-Professor für „Werkstoffe der Mikrotechnik“ an der RUB und Geschäftsführender Direktor des Instituts für Werkstoffe.

Katharina Morik hat 1981 an der Universität Hamburg promoviert und 1988 an der TU Berlin habilitiert. Sie ist seit 1991 Professorin an der TU Dortmund, wo sie den Lehrstuhl für Künstliche Intelligenz einrichtete mit dem Fokus auf maschinelles Lernen und Data Mining. Die breite Methodenpalette umfasst statistische Lernverfahren, insbesondere die Support Vector Machine, und graphische Modelle. Die Analyse sehr großer Datenmengen und hochdimensionaler Daten unter Ressourcenbeschränkung wird für Datenströme und verteilte Daten untersucht. Sie hat an zahlreichen europäischen Projekten teilgenommen und das Projekt „MiningMart“ (2000–2003) koordiniert. Auf das gerade abgeschlossene europäische Projekt „Insight“ zum Katastrophenschutz schließt sich das Horizon 2020 Projekt „VaVel“ zu Smart Cities an. In beiden geht es um die Analyse von Datenströmen zur Verkehrsplanung. An den Sonderforschungsbereichen 475 „Komplexitätsreduktion multivariater Datenstrukturen“ und 531 „Computational Intelligence“ nahm sie als Teilprojektleiterin teil. Sie warb 2011 den Sonderforschungsbereich 876 „Informationsgewinnung durch Analyse unter Ressourcenbeschränkung“ ein, dessen Sprecherin sie ist. Neben Veröffentlichungen in Zeitschriften publiziert sie in angesehenen Konferenzen und hat gemeinsam mit Xindong Wu und anderen die internationale Konferenzreihe „IEEE Data Mining“ gegründet, deren Vorsitzende des Programmkomitees sie 2004 und eine der stellvertretenden Vorsitzenden sie 2009 und 2012 war. Sie ist im Herausbergremium der internationalen Zeitschriften „Knowledge and Information Systems“ und „Data Mining and Knowledge Discovery“.

Sven Rahmann studierte von 1994 bis 2000 Mathematik mit dem Nebenfach Informatik an der Georg-August-Universität Göttingen, an der University of California Santa Cruz und an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Gefördert wurde er durch die Studienstiftung des Deutschen Volkes und das University of California Education Abroad Program. Nach dem Abschluss als Diplom-Mathematiker promovierte er von 2001 bis 2004 in Bioinformatik am MPI für Molekulare Genetik und war wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Mathematik und Informatik der FU Berlin. Nach der Promotion war Rahmann von 2004 bis 2007 Nachwuchsgruppenleiter an der Technische Fakultät und CeBiTec der Universität

Bielefeld. Dann folgte 2007 ein Aufenthalt als Visiting Scientist am HHMI Janelia Farm Research Campus in Ashburn, Virginia (Gastgeber: Gene Myers). Von 2007 bis 2011 war Sven Rahmann Professor für Bioinformatik am Lehrstuhl XI, Informatik der TU Dortmund und stellvertretender Vorsitzender des Prüfungsausschusses Informatik. Seit 2011 ist er Professor für Genominformatik an der Medizinischen Fakultät der Universität Duisburg-Essen und seit 2013 UA Ruhr-Professor für Bioinformatik. Er ist in den Herausbergremien der Zeitschriften ACM/IEEE Transactions on Computational Biology and Bioinformatics (TCBB) und BMC Bioinformatics sowie regelmäßig in den Programmkomitees der internationalen Bioinformatik-Tagungen WABI, ISMB, CPM, ISBRA, BIBM, ICCABS, Integrative Bioinformatics.



Mechanische Bauteile unterliegen äußeren Einwirkungen – Druck- und Zugkräfte verändern ihre Form und Eigenschaften. Neben Verformungen kann es dabei auch zu Schädigungen des Materials kommen. In der Praxis wird häufig ein gewisser Schädigungsgrad hingenommen, da schädigungsfreie Bauteile zu schwer, zu teuer oder nicht realisierbar sind, wie beispielsweise im Flugzeugbau. Umso wichtiger ist es, den Umfang der sich einstellenden Schädigung genau vorherzusagen und kontrollieren zu können, um ein gefährliches Versagen des Bauteils auszuschließen.

Rechnen für langlebige Produkte

Optimierung von mechanischen Schädigungsprozessen

Von Arnd Rösch, Klaus Hackl und Christian Meyer

Mechanische Bauteile unterliegen äußeren Einwirkungen. Druck- und Zugkräfte verändern Form und Eigenschaften solcher Bauteile. Neben elastischen und plastischen Verformungen kann es dabei auch zu Schädigungen des Materials kommen, welche die Materialeigenschaften nachhaltig negativ beeinflussen. Dennoch wird in der Praxis häufig ein gewisser Schädigungsgrad hingenommen, da schädigungsfreie Bauteile zu schwer, zu teuer oder konstruktiv nicht realisierbar sind, zum Beispiel im Flugzeugbau. Umso wichtiger ist es, den Umfang der sich einstellenden Schädigung genau vorherzusagen und kontrollieren zu können, um

ein gefährliches Versagen des Bauteils auszuschließen.

In dem MERCUR-Projekt „Optimale Steuerung mechanischer Schädigungsprozesse“ wurde die Optimierung bzw. die optimale Steuerung von mechanischen Prozessen bei einem neuen Schädigungsmodell untersucht. Ein gängiger Ansatz zur Modellierung mechanischer Schädigungsprozesse besteht darin, einen kontinuierlichen zeit- und ortsabhängigen Parameter einzuführen, der den Grad der Schädigung des Materials an jedem Orts- und Zeitpunkt beschreibt. Diese Größe beeinflusst über eine Schädigungsfunktion direkt die elastischen Eigenschaften des Materials.

Eine zweite „Gleichung“ beschreibt das Fortschreiten der mechanischen Schädigung. Eine Heilung des Materials wird dabei zumeist ausgeschlossen, das heißt die Schädigung kann in einem fixierten Ortspunkt in der Zeit nicht kleiner werden. Das hat zur Folge, dass die zweite „Gleichung“ keine Gleichung im herkömmlichen Sinne ist. Es gibt unterschiedliche Formen der mathematischen Formulierung.

Die Formulierung als Variationsungleichung oder Komplementaritätssystem oder die Verwendung von Subdifferentialen stellen die gebräuchlichsten Varianten dar. Unabhängig vom betrachteten Materialmodell besteht in diesem

zeitlichen Monotonieverhalten die wesentliche Herausforderung für die analytische Untersuchung beziehungsweise für die numerische Behandlung.

In zwei Arbeiten von Hackl [2,3] wurden zwei verschiedene Schädigungsvariablen eingeführt. Dabei

beschreibt eine Variable die zeitliche Veränderung der Schädigung, während die andere deren räumliche Veränderung modelliert. Um beide Effekte wieder zusammenzuführen, werden beide Variablen durch einen Strafterm im Energiefunktional aneinander gekoppelt.

In unserem MERCUR-Projekt wird eine sehr ähnliche Idee verfolgt. Im Vergleich zu dem Modell von Hackl [2,3] wurde aber die Rolle der beiden Schädigungsvariablen in der mechanischen Impulsbilanz vertauscht. Dadurch entsteht folgendes Schädigungsmodell:

- Energiefunktional: $\Psi : [0, T] \times V \times H^1(\Omega) \times L^2(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$

$$\Psi(t, u(t), \varphi(t), d(t)) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} g(\varphi(t)) \mathbb{C} \varepsilon(u(t)) : \varepsilon(u(t)) + \alpha |\nabla \varphi(t)|^2 + \beta (d(t) - \varphi(t))^2 dx - \langle l(t), u(t) \rangle$$

- Verlustfunktional: $\mathcal{R}_{\delta} : L^2(\Omega) \rightarrow [0, \infty]$

$$\mathcal{R}_{\delta}(\eta) = \begin{cases} r \int_{\Omega} \eta dx + \frac{\delta}{2} \|\eta\|_{L^2(\Omega)}^2 & , \text{ falls } \eta \geq 0 \text{ fast überall,} \\ \infty & , \text{ sonst.} \end{cases}$$

- Mechanische Impulsbilanz:

$$(u(t), \varphi(t)) = \underset{(u, \varphi) \in V \times H^1(\Omega)}{\operatorname{argmin}} \Psi(t, u, \varphi, d(t)) \quad (1)$$

- Zeitevolution der Schädigung:

$$-\frac{\partial \Psi}{\partial t}(t, u(t), \varphi(t), d(t)) \in \partial \mathcal{R}_{\delta}(\dot{d}(t)) \quad (2)$$

- Funktionen und Parameter:

$t \in (0, T)$ - Zeitintervall der Belastung

$\Omega \subset \mathbb{R}^n$ - Modell des Bauteils im n -Dimensionalen, $n \in \{2, 3\}$

$\Gamma = \Gamma_D \cup \Gamma_N$ - Rand des Bauteils

Γ_D - Dirichletrand, auf dem sich das Bauteil nicht verformen darf/kann

Γ_N - Neumannrand, auf dem sich das Bauteil verformen darf/kann

$u(t) : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ - Verformung des Bauteils zum Zeitpunkt t

$\varphi(t) : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ - nicht lokale Schädigung zum Zeitpunkt t

$d(t) : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ - lokale Schädigung zum Zeitpunkt t

$l(t) : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ - Kraft, die zum Zeitpunkt t auf das Bauteil Ω einwirkt

$g : \mathbb{R} \rightarrow [0, 1]$ - Bewertungsfunktion, die abhängig vom Schaden $\varphi(t, x)$ misst, in welchem Umfang der Punkt x zum Zeitpunkt t noch zum Bauteil gehört

$\varepsilon(u)$ - Verallgemeinerter Gradient

\mathbb{C} - Materialparameter

$\alpha > 0$ - Strafparameter, welcher die num. Eigenschaften des Systems verändert

$\beta > 0$ - Strafparameter zur Kopplung der beiden Schädigungsvariablen

$\delta > 0$ - Viskositätsparameter

$r > 0$ - Bruchwiderstand des Materials

Das neue Modell weist aus mathematischer Sicht einige Vorteile gegenüber dem Modell aus [2,3] auf. So kann man zum Beispiel die Existenz einer Lösung dieses Problems beweisen und auch Ergebnisse über die Regularität der Lösung erhalten. Zudem

lässt sich das Verhalten dieses Modells rigoros untersuchen, falls man den Strafparameter in der Kopplung der beiden Schädigungsvariablen gegen unendlich gehen lässt [5,6].

Auf diese Weise ergibt sich ein Modell, welches in der Literatur

als viskoses Ambrosio-Tortorelli-Modell bekannt ist [1].

Aufgrund des Subdifferentials in (2) ist die mathematische Untersuchung relativ kompliziert. Es gibt aber die Möglichkeit, mit Hilfe der Dualitätstheorie dieses System umzuformen.

$$\int_{\Omega} g(\varphi(t)) \mathbb{C} \varepsilon(u(t)) : \varepsilon(v) dx = \langle l(t), v \rangle_V \quad \forall v \in V \quad (3)$$

$$\int_{\Omega} \alpha \nabla \varphi(t) \cdot \nabla \psi + \beta \varphi(t) \psi + \frac{1}{2} g'(\varphi(t)) \mathbb{C} \varepsilon(u(t)) : \varepsilon(u(t)) \psi dx = \int_{\Omega} \beta d(t) \psi dx \quad \forall \psi \in H^1(\Omega) \quad (4)$$

$$\dot{d}(t) = \frac{1}{\delta} \max\{-\beta(d(t) - \varphi(t)) - r, 0\} \quad \text{f.ü. in } \Omega \quad (5)$$

$$d(0) = d_0 \quad (6)$$

Der Vorteil dieser Formulierung liegt auf der Hand. Das komplizierte Subdifferential wurde durch eine herkömmliche Differentialgleichung ersetzt. Das Problem ist aber nach wie vor kompliziert, da der Koeffizient in der gewöhnlichen Differentialgleichung über ein Maximum gegeben ist und somit ein nicht-differenzierbares Verhalten aufweist. Trotzdem kann man diese Formulierung des Schädigungsproblems mit geeigneten numerischen Methoden lösen. Dazu sind neben der Verwendung einer Finiten-Element-Methode (FEM) geeignete Methoden für die Zeitintegration des nicht-differenzierbaren Terms erforderlich.

Vereinfacht gesagt ist das Modell zwar immer noch kompliziert, es ist aber möglich diese Formulierung sowohl theoretisch als auch numerisch zu untersuchen.

Das ist der Ausgangspunkt für die eigentliche Arbeit in dem Projekt – die Optimierung von solchen Prozessen. Man ist zum Beispiel daran interessiert, ein gegebenes Bauteil in gewünschter Weise zu deformieren ohne dabei sensible Bereiche des Bauteiles zu stark zu schädigen. Dazu kann man als Optimierungsvariable geeignete äußere Kräfte aufbringen. Fragestellungen dieser

oder ähnlicher Art sind offenbar von großem praktischem Interesse in zahlreichen industriellen Anwendungen, bei denen Gewichtsersparnis eine große Rolle spielt, wie beispielsweise im Automobilbau und in der Luft- und Raumfahrttechnik, oder bei denen es auf sehr hohe Sicherheit ankommt, wie in der Medizintechnik.

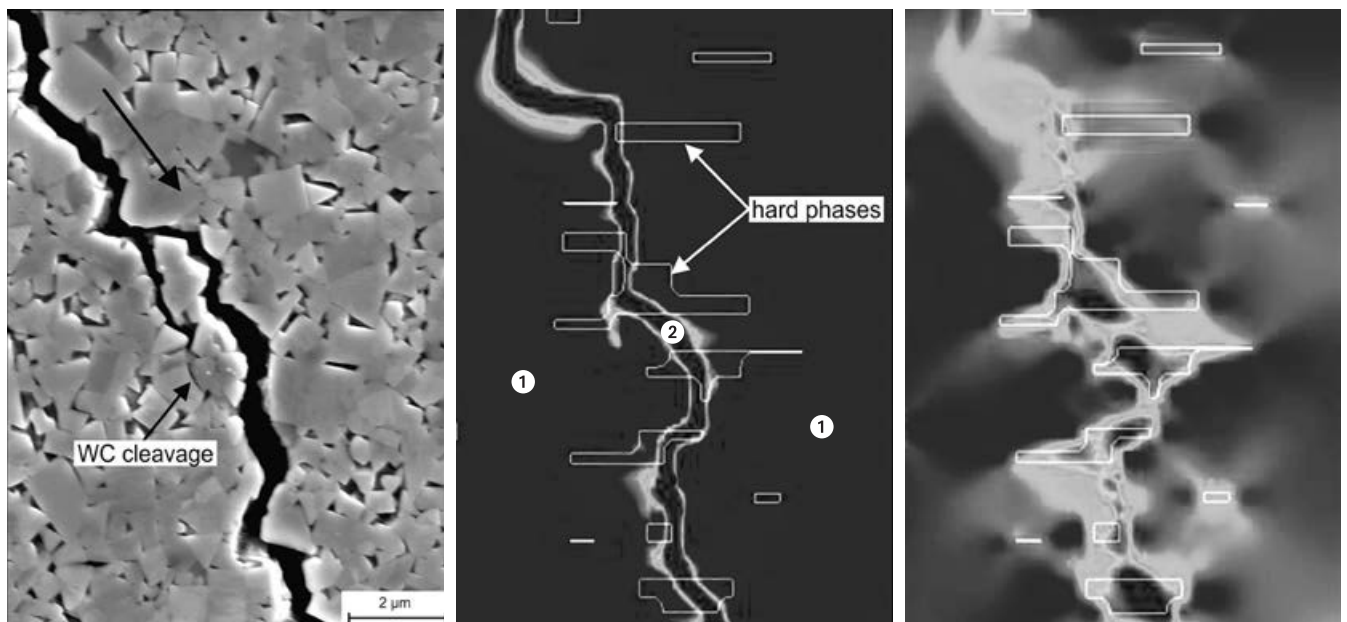
Worin bestehen jetzt die mathematischen Schwierigkeiten bei der Optimierung solcher Prozesse?

Die Lösung einfachster Minimierungsaufgaben lernt man bereits in der Schule. Man setzt die erste Ableitung der zu minimierenden Funktion zu Null und berechnet auf diese Weise Kandidaten für optimale Lösungen. Eine solche Arbeitsweise ist auch für kompliziertere Aufgaben möglich. Wir haben aber verschiedene Nebenbedingungen, die in Gleichungsform (Modellgleichungen) beziehungsweise in Ungleichungsform (etwa maximale Kraftanwendung) gegeben sind. Für solche Aufgaben gibt es die Theorie der Lagrangeschen Multiplikatoren, die man in modifizierter Form auch für komplexere Aufgaben wie dem vorliegenden Problem benutzen kann. Die eigentliche Schwierigkeit besteht in der nicht-differenzierbaren

Funktion in unserem Schädigungsmodell. Diese führt dazu, dass es keine erste Ableitung einer zugehörigen Lagrangefunktion gibt.

Optimierungsaufgaben von diesem Typ sind in der endlichdimensionalen Optimierung intensiv studiert worden. Solche Aufgaben sind theoretisch anspruchsvoll und stellen eine numerische Herausforderung dar. So verwendet man für diesen Aufgabentyp eine modifizierte Lagrangefunktion, da die Verwendung der klassischen Lagrangefunktion zur generischen Nichteindeutigkeit der dualen Variablen führt. Bei den Algorithmen gibt es verschiedene Schwierigkeiten, die es ebenfalls zu überwinden gilt: Die Verwendung eines Subgradientenverfahrens (welches ähnlich zu einem Gradientenverfahren konstruiert wird) führt zu einem nicht-monotonen Verhalten der Zielfunktionswerte und zu meist sehr langsamer Konvergenz. Alternativ können zum Beispiel sogenannte Bundle-Verfahren zum Einsatz kommen, bei denen eine monotone Reduktion der Zielfunktionswerte erreicht wird. Die Konvergenzgeschwindigkeit ist aber auch hier eher gering.

Für Optimierungsaufgaben bei partiellen Differentialgleichungen



Links zu sehen ist eine mikroskopische Aufnahme eines Risses in einer mit Hartphasen verstärkten Legierung, wie sie bei Werkzeugteilen zum Einsatz kommt, welche hohem Verschleiß ausgesetzt sind. In der Mitte und rechts sind die Ergebnisse einer Schädigungsmodellierung dargestellt. In der Mitte ist der Grad der Schädigung zu sehen, ungeschädigtes Material bezeichnet mit 1, voll geschädigtes mit 2. Die Schädigung ist in einem schmalen Bereich konzentriert, welche dem physikalischen Riss entspricht. Weiß eingrahmt sind die Stellen, an denen Hartphasen angenommen wurden. Rechts ist die Spannungsverteilung im Material zu sehen. Die höchsten Spannungen liegen dort vor, wo der Riss durch die Hartphasen läuft.

Quelle: Pöhl F, Schwarz S, Junker P, Hackl K and Theisen W, "Indentation and scratch testing--experiment and simulation", In International Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM). Vol. 3, pp. 292-308, 2015.

werden die Probleme natürlich nicht kleiner. Zwar entsteht nach Diskretisierung ein endlichdimensionales Optimierungsproblem. Dieses Optimierungsproblem besitzt aber schon bei moderater Diskretisierung mehrere Millionen Optimierungsvariablen. Bei feineren Diskretisierungen kommt man schnell in den Bereich von Milliarden. Im Rahmen des Projektes werden daher an die Optimierung von Schädigungsprozessen angepasste, adaptive Methoden entwickelt, die es erlauben, derartige Aufgaben mit vertretbarem Rechenaufwand zu optimieren.

Wie funktioniert die Zusammenarbeit zwischen drei Arbeitsgruppen an drei verschiedenen Universitäten? Zunächst einmal bringen alle Gruppen ihre wissenschaftlichen Stärken ein: Die Arbeitsgruppe Hackl verfügt über umfangreiche Kenntnisse im Bereich der Modellierung mechanischer Schädigungsphänomene. Mittels aufwändiger Simulationen ist sie zudem in der Lage, die Praxistauglichkeit einzelner Modelle

zu überprüfen. Die Arbeitsgruppe Meyer kennt sich sehr gut in der mathematischen Theorie nicht-glatte Modelle aus, welche gewisse Nichtdifferenzierbarkeitseigenschaften aufweisen, wie sie auch für Schädigungsmodelle typisch sind. Diskretisierungsstrategien und schnelle Lösungsverfahren steuert die Arbeitsgruppe Rösch zu dieser Kooperation bei. Das schnelle Lösen von Optimierungsaufgaben bei mechanischen Schädigungsproblemen ist, wie schon erwähnt, eine große Herausforderung.

Diese einzelnen Stärken mussten nun noch zusammengeführt werden. In Vorbereitung des MERCUR-Projektes und bei dessen Durchführung gab es gemeinsame Treffen an den einzelnen Standorten, an denen außer den drei Professoren auch die Projektmitarbeiter*innen teilnahmen. Dabei wurden jeweils die nächsten Schritte besprochen. An den Treffen nahmen gelegentlich noch weitere Mitglieder der

Arbeitsgruppen teil, die an diese Thematik herangeführt werden sollten. Aus unserer Sicht hat sich dieses Vorgehen sehr gut bewährt. Die theoretischen und numerischen Ergebnisse des MERCUR-Projektes bilden die Grundlage für einen geplanten gemeinsamen DFG-Antrag.

Summary

Mechanical devices are deformed by forces. Forces cause elastic and plastic deformations and damage of the material. In our project "Optimal control of mechanical damage processes" we investigated the optimization of loading forces for mechanical processes in a new damage model.

The damage is described by two variables. The first one describes the spatial behavior of the damage and the second one the temporal beha-

rior. Both variables are coupled in an objective by a penalty term. An essential feature of damage models is that healing of the material is not possible, i.e., damage is a monotone increasing function in time.

The monotonicity requirement of the damage variable leads to theoretical and numerical challenges. The main problem is that the dependence of the solution of the damage model with respect to optimization variables is not differentiable. The optimization theory and also the numerical approach can only work with directional derivatives.

Nevertheless, the new model can be formulated in different mathematical ways. It allows a rigorous mathematical theory and the development of fast and stable numerical methods. The finite dimensional optimization problems appearing after discretization are large scaled, i.e., 106 to 109 optimization variables. Solving of such huge optimization problems requires modern and innovative techniques which are developed in our research groups.

Anmerkungen/Literatur

- [1] M. Frémond and B. Nedjar, Damage, gradient of damage and principle of virtual power. *Int. J. Solids Struct.*, 33(8):1083-1103, 1996.
- [2] B. J. Dimitrijevic, K. Hackl, A Method for Gradient Enhancement of Continuum Damage Models, *TECHNISCHE MECHANIK*, Band 28, Heft 1, (2008), 43-52
- [3] B. J. Dimitrijevic, K. Hackl, A regularization framework for damage-plasticity models via gradient enhancement of the free energy, *Int. J. Numer. Methods Biomed. Eng.*, 27, (2011), 1199-1210.
- [4] P. Junker, S. Schwarz, J. Makowski, K. Hackl, A relaxation-based approach to damage modeling, Preprint
- [5] C. Meyer, L. Susu, Analysis of a viscous two-field gradient damage model, PART I: EXISTENCE AND UNIQUENESS, Ergebnisberichte des Instituts für Angewandte Mathematik, Preprint Nr. 526, TU Dortmund, 2015
- [6] C. Meyer, L. Susu Analysis of a viscous two-field gradient damage model, PART II: PENALIZATION LIMIT, Ergebnisberichte des Instituts für Angewandte Mathematik, Preprint Nr. 538, TU Dortmund, 2016

Die Autoren

Klaus Hackl ist Professor für Mechanik und Materialtheorie an der Ruhr-Universität Bochum. Nach seinem Studium der Physik und Mathematik in Karlsruhe und Heidelberg promovierte er 1988 an der RWTH Aachen und forschte als Feodor-Lynen-Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung bis 1992 am Department of Mathematical Sciences der University of Delaware, USA. 1997 habilitierte er an der TU Graz. Seit 1999 ist er Professor an der Ruhr-Universität Bochum an der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften.

Christian Meyer studierte Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum und erwarb sein Diplom in Physikalischer Ingenieurwissenschaft an der TU Berlin. 2006 promovierte er dort in Mathematik. Das Thema seiner Dissertation war die optimale Steuerung der stationären Wärmeleitgleichung unter Berücksichtigung nicht-lokaler Wärmestrahlungsrandbedingungen. Aufgabenstellungen dieser Art ergeben sich bei der Modellierung von Kristallzüchtungsprozessen. Von 2006 bis 2009 war Christian Meyer am Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik (WIAS) Berlin tätig. Danach wechselte er an die TU Darmstadt, wo er im Rahmen der Graduate School Computational Engineering als Juniorprofessor tätig war, bevor er 2010 zum Professor an der TU Darmstadt berufen wurde.

2011 nahm Christian Meyer einen Ruf auf eine Professur für Kontinuierliche Optimierung an der TU Dortmund an. Im darauffolgenden Jahr wurde er dort zum Professor mit derselben fachlichen Ausrichtung ernannt. Sein wissenschaftliches Interesse gilt vor allem der Optimierung von Anwendungsproblemen, die durch partielle Differentialgleichungen und Variationsungleichungen beschrieben werden. Hierbei widmet er sich sowohl theoretischen wie auch numerischen Fragestellungen. Er hat sich im Rahmen seiner Tätigkeit mit unterschiedlichsten Anwendungsfeldern befasst, darunter Modelle zur Simulation von Stahlhärtung, elastoplastischer Verformung oder Teilchenbeschleunigern.

Arnd Rösch studierte Mathematik an der Technischen Universität Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz). Er promovierte 1995 über die Identifikation nichtlinearer Wärmeübergangsgesetze an der Technischen Universität Chemnitz. Er habilitierte sich 2001 an der Technischen Universität Berlin über die Analysis schneller und stabiler Verfahren zur optimalen Steuerung partieller Differentialgleichungen. Nach einer Tätigkeit als Oberassistent an der Technischen Universität Berlin ging Arnd Rösch an das damals neugegründete Johann-Radon Institut für angewandte Mathematik (RICAM) der Österreichischen Akademie der Wissenschaften nach Linz. Dort war er als Senior Postdoc tätig. Diese Tätigkeit wurde 2004 durch eine Lehrstuhlvertretung an der Technischen Universität Chemnitz unterbrochen. Im September 2006

erhielt er den Ruf auf eine Professur für nichtlineare Optimierung an der Universität Duisburg-Essen. Dort ist er seit April 2007 tätig. Arnd Rösch arbeitet auf dem Gebiet der optimalen Steuerung partieller Differentialgleichungen zusammen mit nationalen und internationalen Partnern. Die wissenschaftliche Anerkennung seiner Leistungen drückt sich in einer Reihe von Drittmittelprojekten aus. Er ist beteiligt am DFG-Schwerpunktprogramm 1253 "Optimierung mit partiellen Differentialgleichungen".



Dieser Beitrag handelt von numerischen Strömungssimulationen. Heute, 200 Jahre nach ihrer Formulierung, basieren die Simulationen auf Hochleistungscomputern auf den sogenannten Navier-Stokes-Gleichungen.

Alles im Fluss

Simulationstechniken der Strömungsmechanik in der Materials Chain

Von Jörg Schröder, Stefan Turek und Alexander Schwarz

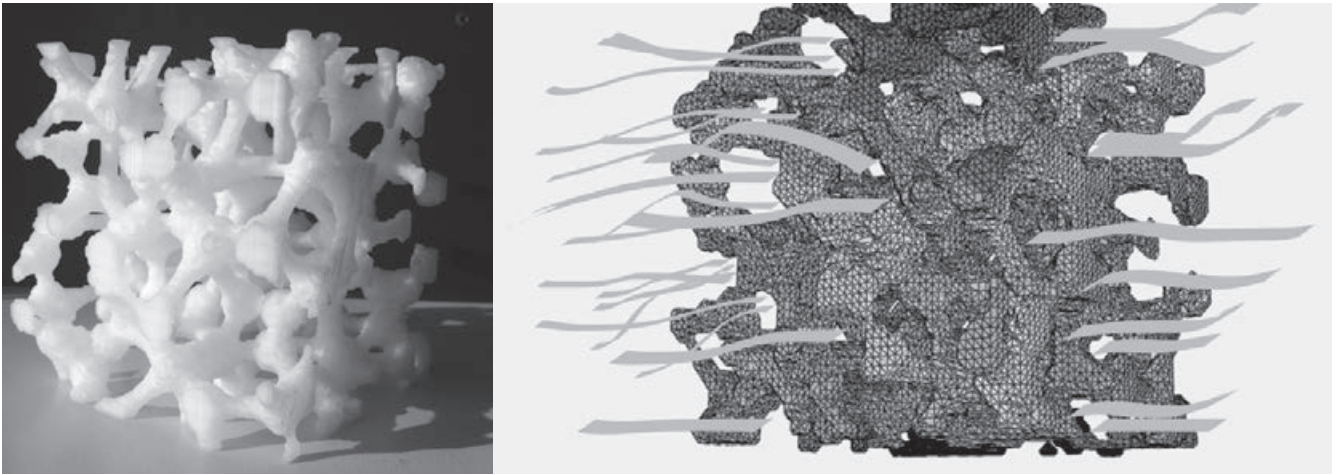
Einleitung und Motivation

Bereits Anfang des 19. Jahrhunderts leiteten Claude Louis Marie Henri Navier und Sir George Gabriel Stokes unabhängig voneinander den Impulssatz für reibungsbehandelte Newtonsche Fluide in differentieller Form her. Das physikalische Verhalten von Wasser, Ölen und Luft konnte nun mathematisch beschrieben werden. Auch Adhémar Jean Claude Barré de Saint-Venant und Siméon Denis Poisson formulierten die Navier-Stokes-Glei-

chungen im frühen 19. Jahrhundert, dennoch setzten sich die Namensgeber Navier und Stokes durch. Heute, zwei Jahrhunderte später, ermöglichen die enormen Entwicklungen im Bereich der Hochleistungsrechner sowie im Bereich der numerischen Simulationstechniken die Beschreibung komplexer Strömungen auf der Grundlage der Navier-Stokes-Gleichungen. Das Zusammenspiel aus effizienten Lösungsstrategien und numerisch robusten Modellen zur Beschreibung des physikalischen Problems

ist dabei ein zentrales Element heutiger Forschung.

Die heutigen Problemstellungen sind vielseitiger Natur: Die Forschung hat sich zum Ziel gesetzt, die Gesetzmäßigkeiten der Natur abzubilden und physikalische Phänomene zu simulieren. Dazu gehören längst nicht nur die Beschreibung des Fließverhaltens Newtonscher Fluide wie Wasser oder Luft, sondern auch die Simulation von sogenannten Nicht-Newtonschen Fluiden. Diese Fluide sind im Gegensatz zu Newtonschen Fluiden in ihrem



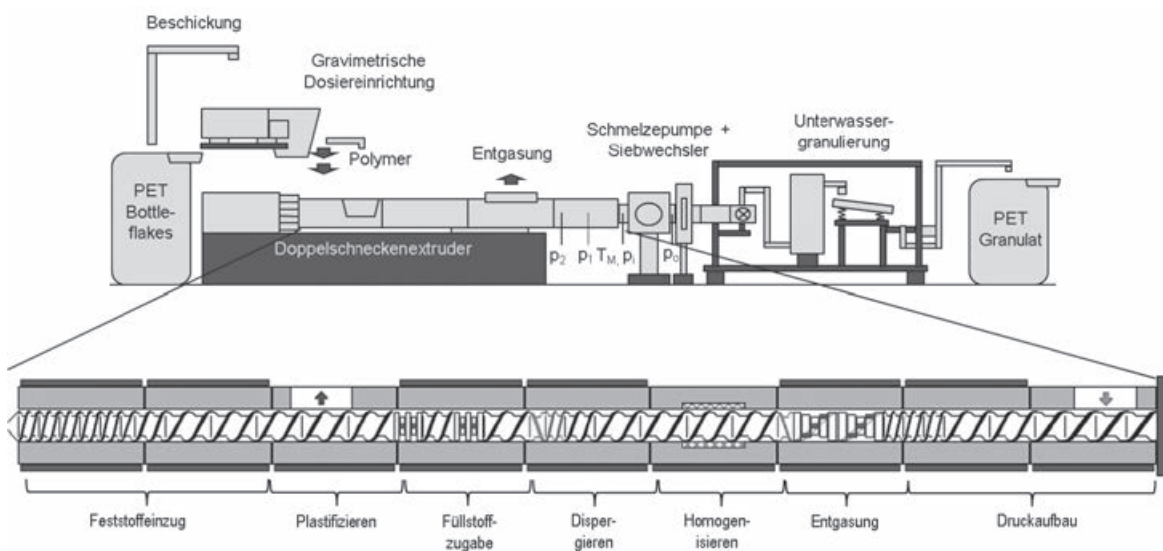
(1) 3D-gedruckte komplexe Struktur und prinzipielle Darstellung der Durchströmung derselben Struktur.
Quelle: eigene Darstellung

Antwortverhalten nicht mehr durch ein einfaches Materialgesetz zu erfassen. Durch die Nicht-Newtonsche Beschreibung einer viskosen Flüssigkeit lässt sich zum Beispiel erklären, warum Ketchup die Flasche erst gar nicht und dann plötzlich in Gänze verlässt. Ein weiterer Aspekt auf dem Weg zur naturgetreuen Nachbildung physikalischer Phänomene oder zur Analyse strömungsmechanischer Experimente ist die auftretende Komplexität der Geometrien, wie etwa die Umströmung einer Flugzeugtragfläche oder die Durchströmung verschiedenster Mikrostrukturen, siehe Abbildung (1).

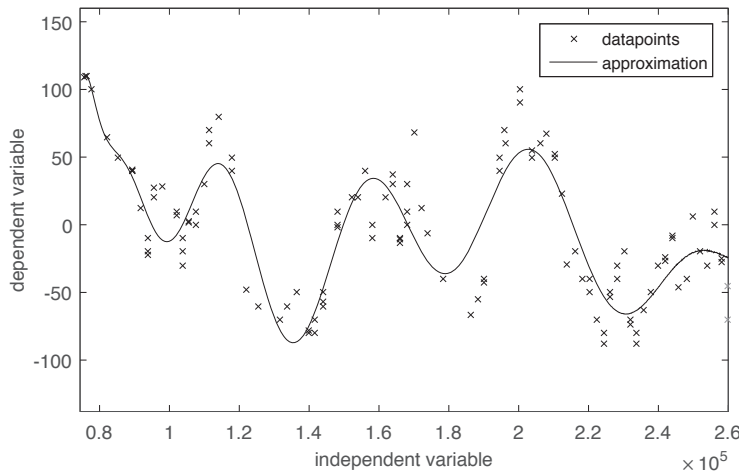
Alle diese verschiedenen Phänomene kommen insbesondere bei komplexen industriellen Anwendungen zusammen, beispielsweise bei Extrusionsprozessen in der Produktionstechnologie, die daneben auch dynamisch veränderliche Geometrien beinhalten. Ein häufig in der Lebensmittel- und Kunststoffindustrie verwendeter Extruder ist ein in Abbildung (2) dargestellter (Doppel-)Schneckenextruder. Das Wissen um jeden Produktionsschritt ist in der Auslegung der Maschinen, aber auch in der Kontrolle der Fertigungsprozesse unumgänglich. Jeder Produktionsschritt in heutigen modernen Anlagen wird in

digitaler Form observiert, analysiert und dokumentiert. Dies begründet den Bedarf an robusten und effizienten Simulationstechniken in der Fertigungsindustrie.

Ein relativ neuer und vielversprechender Ansatz zur Simulation in der Strömungsmechanik beruht auf einer Lösungsstrategie mittels der gemischten Least-Squares Finite-Elemente-Methode (LSFEM) in Kombination mit effizienten iterativen Lösern für massiv parallele Rechnerarchitekturen. Die Least-Squares Finite-Elemente-Methode, was frei mit Finite-Elemente-Methode der kleinsten Fehlerqua-



(2) Schematische Darstellung eines Extrusionsprozesses.
Quelle: eigene Darstellung



(3) 1D-Regressionsanalyse.
Quelle: eigene Darstellung

drate zu übersetzen ist, gründet auf der Idee der Minimierung des quadratischen Fehlers eines mathematischen Problems, eben jener Idee der Regression in der Statistik.

Sie ist ein alternativer variationaler Ansatz zur bekannten Galerkin Finite-Elemente-Methode. Im Gegensatz zu *klassischen* gemischten Galerkin Verfahren liegt der wesentliche Vorteil der LSFEM, insbesondere für die Navier-Stokes-Gleichungen, in der inhärent symmetrischen Struktur der zu lösenden Gleichungssysteme. Des Weiteren bietet die gemischte Least-Squares Finite-Elemente-Methode eine große Flexibilität in der Konstruktion und Fehlerkontrolle der Formulierung.

Robuste Elementformulierungen

Optimierte Least-Squares-Elementformulierungen in der Fluidodynamik

Das physikalische Verhalten von Flüssigkeiten und Gasen wird durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben. Für inkompressible Fluide wie zum Beispiel Wasser wird angenommen, dass sich die Dichte der Flüssigkeit nicht ändert. Als Formel lässt sich dieser Zusammenhang mit der Kontinuitätsbedingung, der Divergenz des Geschwindigkeitsfeldes \mathbf{v} , beschreiben

$$\text{div } \mathbf{v} = 0.$$

Zusammen mit der Navier-Stokes-Gleichung, die das Gleichgewicht beziehungsweise die Erhaltung des Impulses im Sinne der Newtonschen Axiome beschreibt

$$-\rho \nabla \mathbf{v} \mathbf{v} + 2\rho \nu \text{div}(\nabla^s \mathbf{v}) - \rho \dot{\mathbf{v}} - \nabla p = \mathbf{0}$$

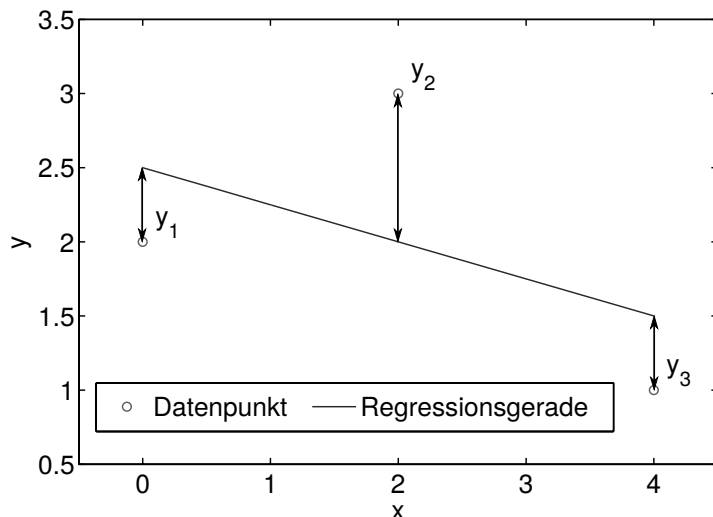
erhält man einen Gleichungssatz für inkompressible Fluide. In den gegebenen Gleichungen wird das Fluid durch seine Dichte ρ , den Druck p und seine kinematische Viskosität ν beschrieben. $\dot{\mathbf{v}}$ bezeichnet die Beschleunigung, also die partielle Zeitableitung der Geschwindigkeit und $\nabla \mathbf{v}$ den räumlichen Gradienten des Geschwindigkeitsfeldes bzw. $\nabla^s \mathbf{v}$ den symmetrischen Gradienten

ten. Die mathematische Beschreibung des physikalischen Problems wird nun mittels eines variationellen Ansatzes in eine numerisch lösbare Form überführt. Dazu wurde im Rahmen der Forschungsarbeiten des MERCUR-Projekts von Schröder, Turek und Schwarz die Least-Squares Finite-Elemente-Methode verwendet.

Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Die Least-Squares Methode ist ein bekanntes Verfahren der Statistik, um Datenmengen zu analysieren und diesen eine Beschreibung durch mathematische Funktionen zuzuordnen. Ein Beispiel für eine solche Regressionsanalyse für eine bestimmte Datenmenge (Kreuze) ist in Abbildung (3) dargestellt. Die Approximation (Kurve) beschreibt die Datenmenge im „least-squares“ Sinne, das heißt die Summe des Quadrats der Abweichungen jedes Datenpunkts zur Approximationskurve ist minimal.

Ein kurzes Beispiel zu diesem Minimierungsproblem wird im Folgenden dargestellt: Gegeben sind die Datenpunkte (0,2), (2,3) und (4,1), und gesucht ist eine Funktion $f(x) = a_1 + a_2x$, die diesen Punkten am besten genügt, siehe Abbildung (4).



(4) Minimierung der Summe der Fehlerquadrate für $F(a_1, a_2)$.
Quelle: eigene Darstellung

Hierzu stellen wir das zugehörige Funktional in Abhängigkeit von a_1 und a_2 auf, es lautet

$$\mathcal{F}(a_1, a_2) = \frac{1}{2} ((a_1 - 2)^2 + (a_1 + 2a_2 - 3)^2 + (a_1 + 4a_2 - 1)^2).$$

Die Minimierung des Funktionals liefert die Lösung für a_1 und a_2 mit $a_1 = 2,5$ und $a_2 = -0,25$.

Die Least-Squares Finite-Elemente-Methode für inkompressible Fluide

Die beschriebene Methode der kleinsten Fehlerquadrate lässt sich in analoger Form in eine Variationsmethode für Finite-Element-Formulierungen überführen. Damit ist auch die Übertragung der *kontinuierlichen* Eigenschaften der Least-Squares-Formulierung auf die *diskrete* FEM Welt möglich: Dazu gehört die Symmetrie der resultierenden Gleichungssysteme, auch bei den Navier-Stokes-Gleichungen mit dominanter Konvektion bei höheren Reynolds Zahlen, sowie die Stabilität bei der Auswahl der Finite-Element-Ansatzfunktionen für die individuellen Felder, so dass neue Finite-Elemente-Kombinationen für die Simulation von inkompressiblen Fluiden möglich werden. Hinzu kommen auch mathematisch fundierte Konzepte zur Fehlerkontrolle und Gitteradaptivität, die im Folgenden noch genauer erläutert werden. Neben den genannten Diskretisierungsaspekten spielen aber

auch *Schnelle Löser* zur Behandlung der hochdimensionalen Gleichungssysteme eine entscheidende Rolle. Auch hier ist es möglich, hierarchische Mehrgitterlöser, die augenblicklich zu den effizientesten Verfahren gehören, auf Least-Squares-Formulierungen erfolgreich zu übertragen.

Eine Möglichkeit zur Simulation des Strömungsverhaltens eines inkompressiblen Fluids ist ein System erster Ordnung mit den unabhängigen Größen, im Folgenden auch Freiheitsgrade genannt, Spannung σ , Geschwindigkeit \mathbf{v} und Druck p in einem Gleichungssatz. Das resultierende Funktional dieser Formulierung lautet

$$\mathcal{F}(\sigma, \mathbf{v}, p) = \frac{1}{2} \left(\int_{\mathcal{B}} \|\operatorname{div} \sigma - \rho \dot{\mathbf{v}} - \rho \nabla \mathbf{v} \mathbf{v}\|^2 dv + \int_{\mathcal{B}} \|\sigma - 2\rho \nu \nabla^s \mathbf{v} + p \mathbf{1}\|^2 dv + \int_{\mathcal{B}} \|\operatorname{div} \mathbf{v}\|^2 dv \right),$$

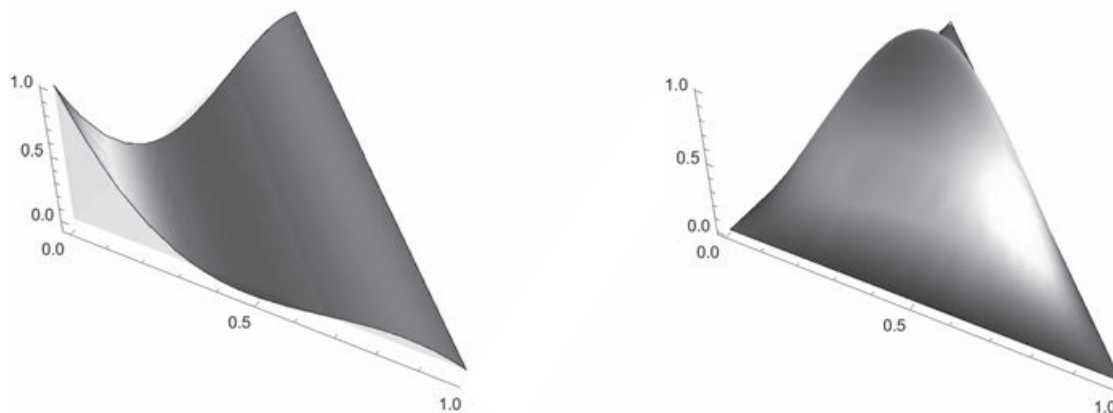
hierin ist $\|\bullet\|^2$ die quadrierte L^2 -Norm. Eine weitere Formulierung zur Strömungssimulation ist eine sogenannte reduzierte Form in den Größen Spannung und Geschwindigkeit mit

$$\tilde{\mathcal{F}}(\sigma, \mathbf{v}) = \frac{1}{2} \left(\int_{\mathcal{B}} \|\operatorname{div} \sigma - \rho \dot{\mathbf{v}} - \rho \nabla \mathbf{v} \mathbf{v}\|^2 dv + \int_{\mathcal{B}} \|\operatorname{dev} \sigma - 2\rho \nu \nabla^s \mathbf{v}\|^2 dv \right),$$

wobei $\operatorname{dev} \sigma$ den Deviator der Spannungen bezeichnet. Bei Letzterer

wird der Druckfreiheitsgrad aus dem System eliminiert, was zu einer Reduktion an Freiheitsgraden führt. Die für die Formulierungen verwendeten Interpolationsfunktionen sind zur Approximation der Spannungen vektorwertige Raviart-Thomas (RT) Interpolatoren.

Das Geschwindigkeitsfeld und der Druckfreiheitsgrad werden mit skalarwertigen Lagrange (P) Interpolationsfunktionen approximiert. Beispielhaft sind zwei Lagrange Ansatzfunktionen in Abbildung (5) für ein Dreieckselement mit kubischem Interpolationsansatz dargestellt. Die resultierende gemischte Finite-Element-Formulierung wird mit $RT_m P_k P_l$ beziehungsweise $RT_m P_k$ abgekürzt, wobei m , k und l die polynomiale Ordnung der Interpolationsfunktionen beschreiben. Im Rahmen des MERCUR-Projekts wurden unter anderem optimierte und robuste Least-Squares Finite-Element-Formulierungen beschrieben und untersucht. Um die Effizienz und die Approximationsqualität dieser Formulierungen zu beurteilen, können verschiedene Optimierungsansätze untersucht werden. Eine mögliche Strategie ist die Kombination unterschiedlicher polynomialer Interpolationsordnungen für die Spannungen, Geschwindigkeiten und den Druck. Anhand verschiedener Benchmark-Randwertprobleme werden diese Optimierungsansätze analysiert. Hierbei hat sich bereits gezeigt, dass höhere polynomiale



(5) Auswahl kubischer Lagrange-Ansatzfunktionen.
Quelle: eigene Darstellung

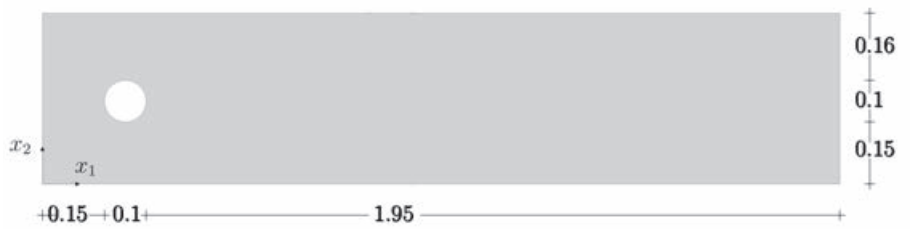
Ansätze grundsätzlich eine bessere Approximationsgüte aufweisen. Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse wird in Schwarz et al. [2016] gezeigt. Ein weiterer Optimierungsansatz ist die unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Residuen in den Funktionalen beider Formulierungen, siehe auch Nickaen et al. [2014].

Umströmung eines Zylinders

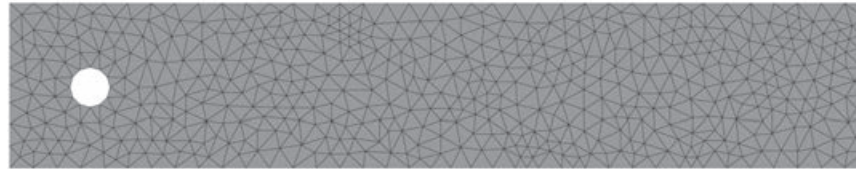
Die Optimierungsstrategien für beide Formulierungen wurden unter anderem für das Randwertproblem „Flow around a cylinder“, siehe Turek und Schäfer [1996], dargestellt und in Schwarz et al. [2016] für den stationären Fall untersucht. Abbildung (7) zeigt eine beispielhafte Triangulierung des Randwertproblems.

In dem gezeigten Randwertproblem wird für die Flüssigkeit eine Dichte von $\rho = 1.0$ und eine Viskosität von $\nu = 0.001$ angenommen. Am oberen und unteren Rand wie auch am Zylinder werden die Geschwindigkeiten zu Null gesetzt. Der linke Rand wird durch die Einflussbedingung $v = (6x_2(0.41 - x_2)/0.41^2, 0)^T$ beschrieben. Am rechten Rand wird der Druck genullt.

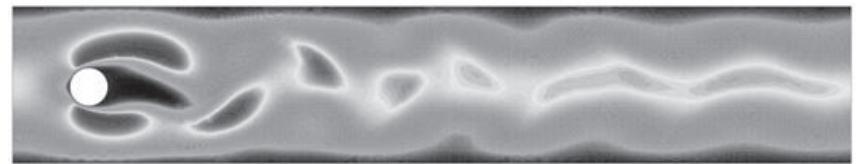
Das wohl bekannteste Ergebnis dieses Randwertproblems ist das Geschwindigkeitsprofil für die Geschwindigkeiten in x_1 -Richtung, die sogenannte Kármánsche Wirbelstraße, wie in Abbildung (8) dargestellt. In dem instationären Problem



(6) Randwertproblem – „Flow around a cylinder“.



(7) Beispielvernetzung für „Flow around a cylinder“.



(8) Kármánsche Wirbelstraße.
Quelle (6–8): eigene Darstellung

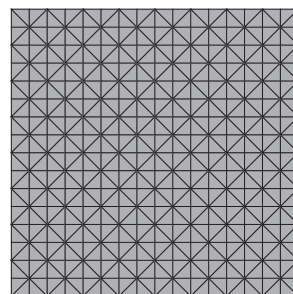
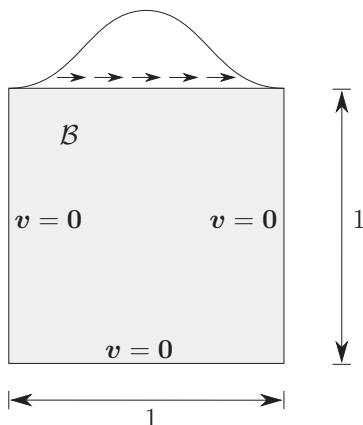
stellt sich eine Verwirbelung der Geschwindigkeiten hinter dem mit einer Ausmitte angeordneten Zylinder ein.

Regularisierte Nischenströmung

Ein zweites numerisches Beispiel beschreibt den „Regularized lid-driven cavity flow“, eine regularisierte Nischenströmung. Die

Geometrie und eine sogenannte *Union-Jack* Vernetzung sind in Abbildung (9) dargestellt. Auf einem quadratischen Gebiet \mathcal{B} mit den Abmessungen 1×1 wird am oberen Rand ein quartisches Geschwindigkeitsprofil aufgebracht: Die Geschwindigkeit in x_1 -Richtung wird mit $v_1(x) = 16x^2(1-x)^2$ vorgegeben. An allen anderen Rändern werden die Geschwindigkeiten des Fluids zu Null angenommen. Des Weiteren wird der Druck im Fluid in der Mitte des unteren Randes zu Null gesetzt. In Folge der aufbrachten Randbedingungen stellt sich ein Geschwindigkeitsprofil der absoluten Geschwindigkeiten wie in Abbildung (10, links) dargestellt, ein. Das Randwertproblem wird für eine Reynolds Zahl $Re=400$ berechnet. Dies entspricht einer Dichte $\rho = 1.0$ und einer kinematischen Viskosität $\nu = 0.0025$ für das Medium.

Wie bereits beschrieben ist die Kombination der Ansatzfunktionsordnung zur Interpolation der



(9) Geometrie (links) und Union-Jack Vernetzung in Level 1 (rechts) für die regularisierte Nischenströmung.
Quelle: eigene Darstellung

Freiheitsgrade in der Least-Squares Finite-Element-Methode frei wählbar, allerdings ist sie nicht beliebig.

Jedoch, wie ist sie zu wählen?

Um diese Frage beantworten zu können, werden für das dargestellte Randwertproblem zwei Größen ausgewertet.

Zum einen berechnen wir die kinetische Energie der Flüssigkeitsströmung, diese ist mit

$$E = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{B}} \rho |\mathbf{v}|^2 dV$$

definiert. Die zweite untersuchte Größe ist der Wert des Least-Squares-Funktional und damit der Fehler der Lösung. Das Konvergenzverhalten der kinetischen Energie für eine reguläre Netzverfeinerung ist in Tabelle (2) dargestellt. In Tabelle (1) sind die zugehörigen Systemgrößen für die unterschiedlichen Interpolationskombinationen aufgeführt.

Die Untersuchungen zu der Wahl der Ansatzordnungen für die regularisierte Nischenströmung zeigen, dass die Referenzlösung in der untersuchten physikalischen Größe für fast alle Kombinationen erreicht werden kann. Lediglich die Approximation der Spannungen in RT_0 ist unzureichend, so erreicht das $RT_0 P_2 P_1$ finite Element auch im feinsten Netzlevel nicht die korrekte Lösung. Diese wird hingegen bereits mit der Elementkombination $RT_1 P_2 P_1$ in Netzlevel 3 erreicht. Die höherwertigen Ansatzkombinationen RT_3

Level	NEL	Anzahl der Freiheitsgrade			
		$RT_0 P_2 P_1$	$RT_1 P_2 P_1$	$RT_3 P_4 P_1$	$RT_3 P_4 P_3$
1	25,350	15,811	29,762	107,586	115,906
2	99,846	62,339	118,914	430,210	463,234
3	396,294	247,555	475,394		
4	1,579,014	986,627	1,901,058		

Tabelle 1: Netzinformation zum Randwertproblem der regularisierten Nischenströmung. Anzahl der Elemente (NEL) und Anzahl der Freiheitsgrade.

Level	Spannung-Geschwindigkeit-Druck Formulierung \mathcal{F}			
	$RT_0 P_2 P_1$	$RT_1 P_2 P_1$	$RT_3 P_4 P_1$	$RT_3 P_4 P_3$
1	1.024579E-02	2.146524E-02	2.128403E-02	2.131555E-02
2	1.400149E-02	2.132649E-02	2.131336E-02	2.131536E-02
3	1.776242E-02	2.131607E-02		
4	2.007041E-02	2.131541E-02		

Referenzlösung $E = 2.131529E-02$ in Nickaen et al. [2014]

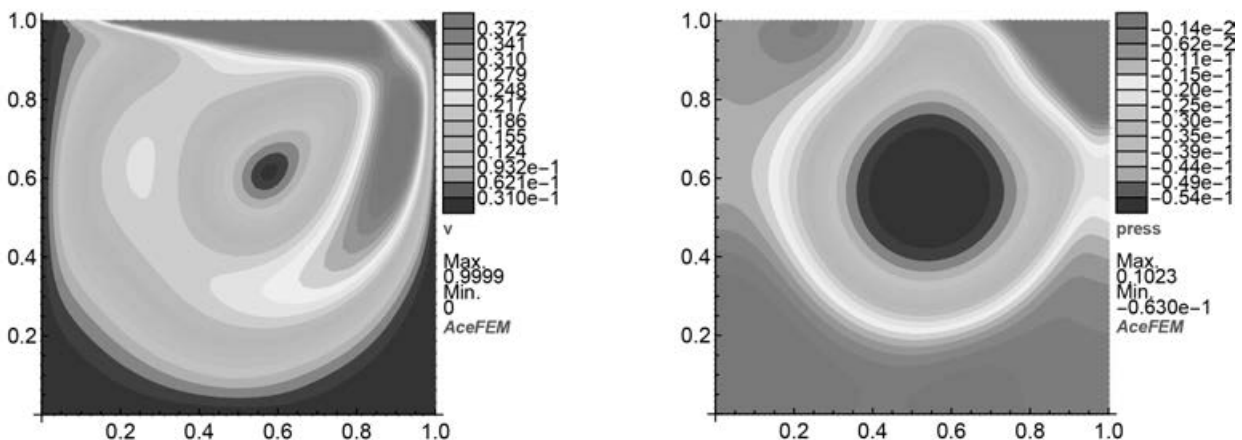
Tabelle 2: Konvergenz der kinetischen Energie E zum Randwertproblem der regularisierten Nischenströmung für $Re=400$ für ein regulär verfeinertes Netz.

Quellen: eigene Darstellung

$P_4 P_1$ und $RT_3 P_4 P_3$ erreichen die Referenzlösung bereits für Level 2, beziehungsweise Level 1.

Dennoch verbleibt die Frage, welche Ansatz-Kombination nun die Beste ist. Die Auswertung des Funktionalwerts, wie in Abbildung (11) für die verschiedenen Approximationskombinationen dargestellt, zeigt, dass die beste Konvergenz mit dem $RT_3 P_4 P_3$ erreicht wird. Eine Interpolation der Spannungen mit Hilfe der RT_3 Ansatzfunktionen ist in der Kombination mit einer

linearen Druck-Approximation jedoch schlechter. Es wird deutlich, dass ein Polynomgrad $m \geq 1$ einhergehend mit einer passenden Interpolationsordnung $k = m + 1$ der Geschwindigkeiten und $l = m$ des Drucks die Referenzlösung für ein adäquat feines Netz liefert. Durch die angegebenen Werte für die Wahl der Interpolationsordnung kann die entsprechend optimale Konvergenzrate des Least-Squares-Fehlers erreicht werden, Schwarz et al. [2016]. In Verbindung mit entsprechend konzipier-



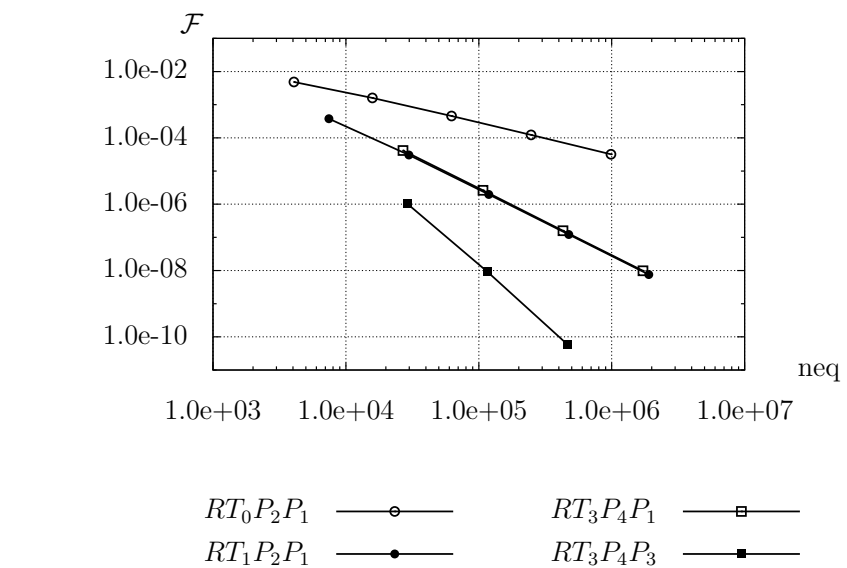
(10) Geschwindigkeits- (links) und Druckplot (rechts) für die regularisierte Nischenströmung.

Quelle: eigene Darstellung

ten Mehrgitterverfahren, die bezüglich der Wahl des Gittertransfers an die jeweils gewählten Ansatzfunktionen angepasst werden, lassen sich hiermit hohe Genauigkeit mit hoher numerischer Effizienz verbinden. Nutzt man gleichzeitig im Kontext von *hardware-orientierten* Techniken aus, dass zwar aufgrund der höheren Belegungsdichten in den Systemmatrizen die rechenintensiven Operationen anwachsen, diese aber wiederum mittels Beschleuniger-Hardware, wie zum Beispiel Graphikprozessoren (GPUs), sehr effizient behandelt werden können, so wird offensichtlich, dass die vorgestellten Techniken ein sehr hohes Potential für zukünftige Simulationen auf Hochleistungsrechnern besitzen.

Beschreibung Nicht-Newtonscher Fluide

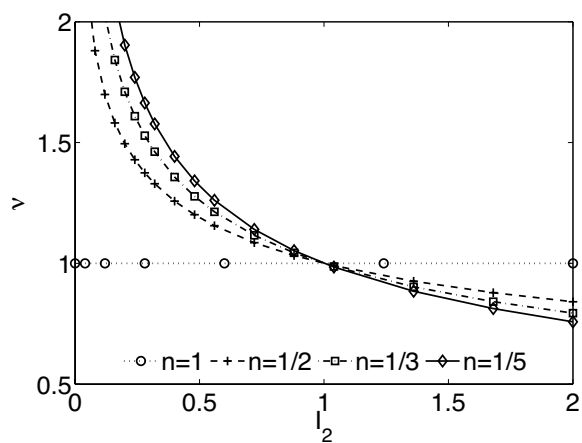
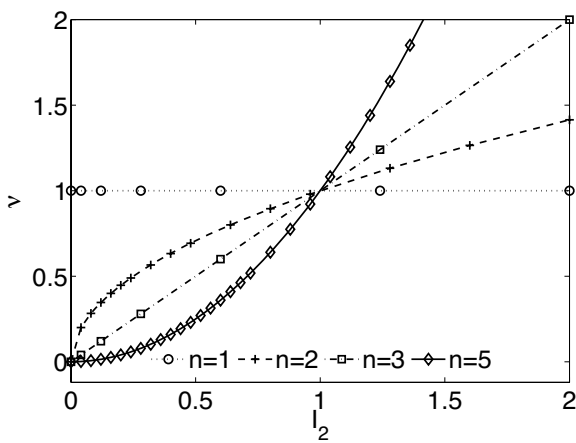
„Der Widerstand, der durch den Mangel an Gleitfähigkeit innerhalb einer Flüssigkeit entsteht, ist – vorausgesetzt, dass alle anderen Bedingungen gleich bleiben – proportional zu der Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeitsteilchen voneinander getrennt werden.“, so beschrieb Isaac Newton in *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, siehe Doraiswamy [2002], ein Newtonsches Fluid. Die Proportionalität der Scherspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$, die Newton postuliert, ist heute als dynamische



(11) Konvergenz des Funktionalwerts verschiedener Interpolationsordnungen für die regularisierte Nischenströmung für $Re = 400$. Hierbei bezeichnet „neq“ die Anzahl der Gleichungen des zu lösenden Systems. Quelle: eigene Darstellung

Viskosität μ bekannt, wobei $\mu = \nu\rho$ den Zusammenhang zwischen der dynamischen und der kinematischen Viskosität beschreibt. Die Relation aus Scherspannung und Scherrate, gegeben mit $\tau = \mu\dot{\gamma}$, gilt allerdings nur für Newtonsche Fluide. Nicht-Newtonsche Fluide zeigen hingegen ein schergeschwindigkeitabhängiges Antwortverhalten und werden durch komplexe rheologische Modelle beschrieben. Eine Kategorisierung eines Nicht-Newtonschen Fluids ist also abzuleiten aus der Abhängigkeit zwischen der dynamischen Viskosität und der Schergeschwin-

digkeit. Im Allgemeinen lässt sich das Fließverhalten solcher Nicht-Newtonschen Fluide mit $\tau = K\dot{\gamma}^n$ mit dem Konsistenz-Faktor K und dem Fließindex n beschreiben. Diese Fluide werden auf der einen Seite mit der Eigenschaft Dilatanz ($n > 1$), also einer scherratenabhängigen Zunahme der Viskosität definiert. Den gegensätzlichen Fall, also eine scherratenabhängige Abnahme der Viskosität bezeichnet man als Strukturviskosität, und es gilt $n < 1$. Zur Simulation dieses komplexen rheologischen Verhaltens des Fluids wurde im Rahmen des MERCUR-



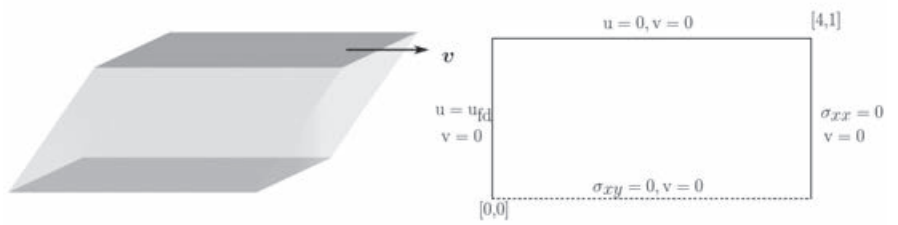
(12) Darstellung der Viskositätsfunktion für verschiedene Fließindizes n . Dilatanz (links) und Strukturviskosität (rechts). Quelle: eigene Darstellung

Projekts von Schröder, Turek und Schwarz eine Least-Squares-Formulierung basierend auf einem Power-Law-Ansatz der Form

$$\nu(\nabla^s \mathbf{v}) = K I_2^{(n-1)/2}$$

konstruiert und untersucht. Auch hierin können der Konsistenzfaktor K und der Fließindex n identifiziert werden. Des Weiteren bezeichnet I_2 die zweite Invariante des symmetrischen Geschwindigkeitsgradienten. Beispielhafte Auswertungen für die Funktion der kinematischen Viskosität ν abhängig vom Fließindex n über die Invariante I_2 sind in Abbildung (12) dargestellt. Hierbei wird die monotone Steigung beziehungsweise monotone Abnahme der Viskosität bei zunehmender Scherung deutlich.

Die Formulierung für das Nicht-Newton'sche Fluid wurde für eine

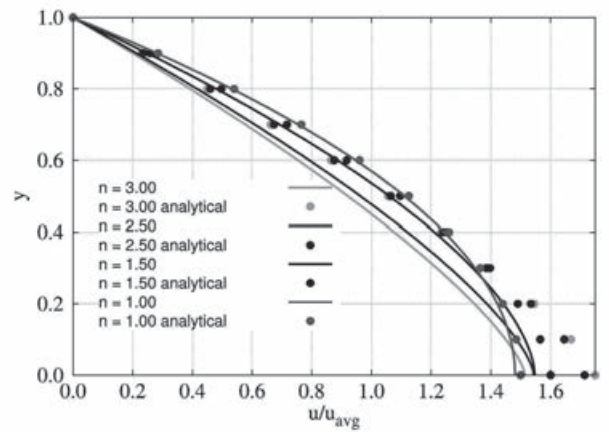
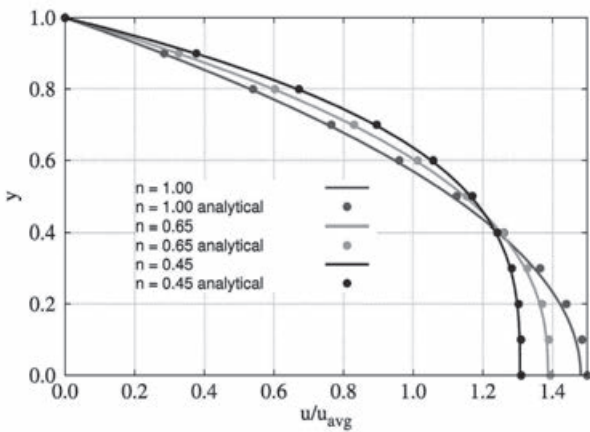


(13) Darstellung des numerischen Beispiels für eine Nicht-Newton'sche Fluid-Strömung zwischen zwei Platten.
Quelle: eigene Darstellung

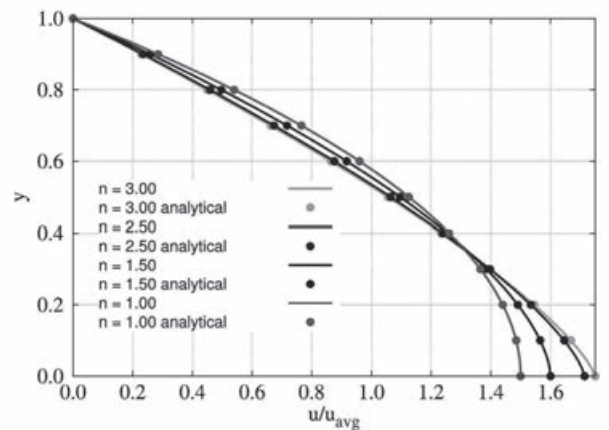
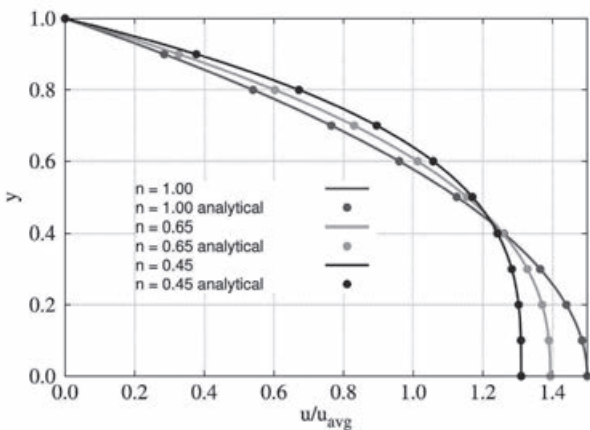
stationäre Strömung zwischen parallelen Platten unter Ausnutzung der Symmetrie des Systems untersucht, siehe unter anderem Bell und Surana [1994] und Abbildung (13).

Es zeigt sich, dass mit dem Standardvorgehen der LSFEM unter Verwendung eines nichtlinearen Funktionals das Anwendungsspektrum für den Fließindex n mit $0,8 < n < 1,2$ relativ beschränkt ist. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich numerische Probleme aus den zweiten

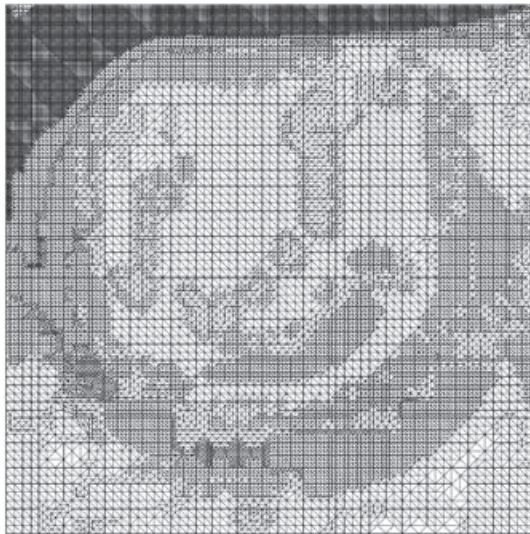
Ableitungen für die Systemmatrizen des zu lösenden Gleichungssystems für einen Fließindex außerhalb des genannten Bereichs ergeben. Aus diesem Grund wird auch die Methodik basierend auf einem linearisierten Funktional angewandt, siehe Payette und Reddy [2011]. In Kombination mit Newton-ähnlichen Lösungsverfahren, die neben dem nichtlinearen Konvektionsterm auch die Nichtlinearität aufgrund der scheratenabhängigen Viskosität berücksichtigen



(14) Stationäre Strömung zwischen parallelen Platten: Scherverdünnend (links) und scherverdickend (rechts) für $RT_0 P_2 P_1$ Elemente.



(15) Stationäre Strömung zwischen parallelen Platten: Scherverdünnend (links) und scherverdickend (rechts) für $RT_1 P_3 P_1$ Elemente.
Quelle (14, 15): eigene Darstellung



(16) Netz für ein $RT_1 P_3 P_1$ bei $Re=1000$ und 50% Verfeinerung der schlechtesten Elemente. Quelle: eigene Darstellung

sichtigen, und den beschriebenen Mehrgittermethoden (zur effizienten Lösung der resultierenden linearen Teilprobleme in jedem Newton-Schritt) werden somit auch für den Fall Nicht-Newtonscher Fluide sehr robuste und effiziente Simulationstechniken möglich. Das Anwendungsspektrum für den Fließindex ist mit $0,45 < n < 3$ in diesem Fall deutlich größer. Die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen mit einem linearisierten Funktional sind in Abbildung (14) und (15) dargestellt.

Fehlerabhängige Netzanpassung

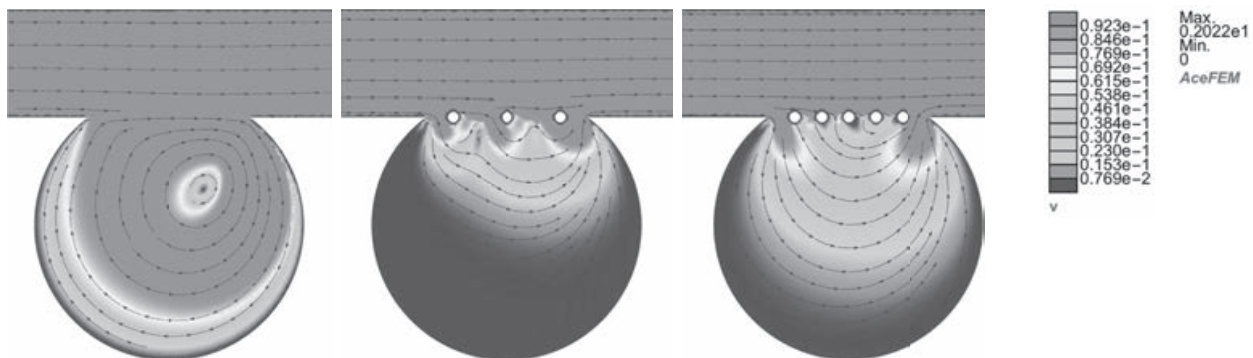
Einer der wichtigsten Vorteile der Least-Squares Finite-Element-Methode liegt in der unmittelbaren Verfügbarkeit eines *a posteriori*

Fehlerschätzers. Die Auswertung des Least-Squares-Funktional für jedes finite Element einer Simulation ist gleich dem Fehler des jeweiligen Elements. Damit kann eine adaptive Netzanpassung relativ einfach in die Simulation der Strömungsprobleme eingebracht werden. Die Realisierung erfolgt in Form einer Verfeinerungsroutine, die der allgemeinen Netzgenerierung vorgeschaltet ist. Die elementweise Auswertung des Funktionals dient der Markierung der zu verfeinernden Elemente, wobei unterschiedliche Markierungsstrategien verwendet werden können. Die Verfeinerungsroutine garantiert dabei die Evolution des Ursprungsnetzes, das heißt jedes adaptiv erstellte Netz ist eine direkte Nachfolge des vorherigen Netzlevels. Beispielhaft ist in Abbil-

dung (16) ein Triangulierungslevel für eine Verfeinerung der jeweils schlechtesten 50 Prozent der absoluten Anzahl der Elemente des berechneten Randwertproblems „Regularized lid-driven cavity“ dargestellt. Hier sollte zum Abschluss bemerkt werden, dass sich die resultierenden lokalen Gitterverfeinerungen hervorragend mit entsprechenden Gittertransferoperatoren im Kontext hierarchischer Mehrgitterverfahren kombinieren lassen.

Ausblick

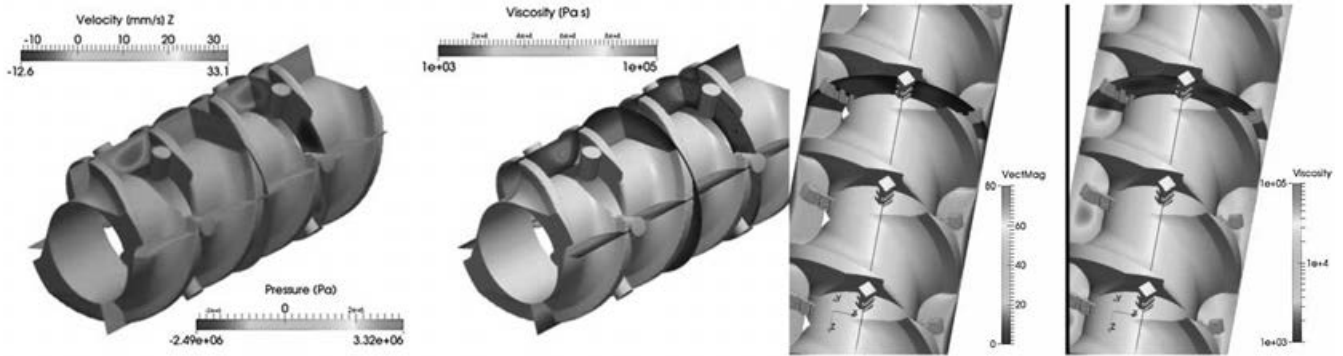
Eine der großen Herausforderungen in der numerischen Strömungssimulation, für die die beschriebenen Least-Squares-Techniken besonders geeignet erscheinen, sind komplexe geometrische Strukturen und ihre Interaktionen mit dem umströmenden Fluid, das heißt für Fluid-Struktur-Interaktionen (FSI). Dazu gehört einerseits das Durch- und Umströmen komplexer *fester* Strukturen, wie bereits in Abbildung (1) beispielhaft dargestellt, als auch die Interaktion mit elastischen Strukturen, wobei sich in diesem Fall Fluid und Struktur auf äußerst komplizierte Art und Weise beeinflussen und miteinander nichtlinear gekoppelt sind und interagieren. Gerade bei pulsierenden Blutströmungen durch elastische Blutgefäße, die bei der Vorhersage beziehungsweise Vermeidung von Stenosen und Aneurysmen und ihrer Behandlung mit Stents (siehe Abbildung (17)) von zentra-



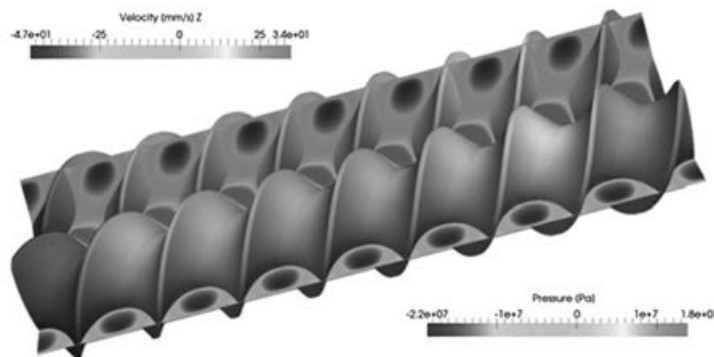
(17) Systematische Darstellung eines durchflossenen Aneurysmas ohne (links) und mit (Mitte und rechts) Stenteinfluss. Quelle: eigene Darstellung



Alexander Schwarz. Foto: Max Greve



(18) Beispiele für Simulationen für Einschraubenextruder.



(19) Beispiel für die Simulation eines Doppelschraubenextruders.
Quelle (18, 19): eigene Darstellung

ler Bedeutung sind, ist der Einsatz der beschriebenen Least-Squares-Finite-Element-Techniken für Fluid und Struktur ein sehr erfolgversprechender Ansatz, insbesondere wenn die komplexen rheologischen Eigenschaften von Blut, das in der Regel mittels scherratenabhängiger Viskosität beschrieben wird, berücksichtigt werden müssen.

Ebenso sind Nicht-Newton'sche Fluide immer wieder Bestandteil komplexer Produktionsschritte in der Herstellungstechnik, insbesondere bei den in der Einleitung genannten Extrusionsprozessen mit Ein- und Doppelschraubenextrudern. Im Rahmen von effizienten Produktionsketten ist das Wissen um das Fluidverhalten in der Auslegung solcher Produktionsschritte unerlässlich. Gleichmaßen ist die verbesserte Kontrolle von Ferti-

gungsprozessen möglich, wenn das physikalische Verhalten des Fluids und seine Interaktion mit umgebenden Festkörpern charakterisiert werden kann. Die Anwendungen in den beschriebenen Produktionsketten stellen hohe Ansprüche an die Leistungsfähigkeit des mechanischen Modells und der numerischen Lösung der Problemstellung. Ein Beispiel für Doppelschraubenextruder, deren Optimierung bezüglich Geometrie und Energieeintrag gerade für Produkte mit gezieltem spezifischen Materialverhalten von großer Bedeutung ist, ist in den Abbildungen (18) und (19) dargestellt.

Neben komplexen Nicht-Newton'schen Fluiden und FSI-Simulationen sind außerdem Probleme mit sehr geringer Viskosität und folglich großen Reynolds-Zahlen zu lösen.

Dies erfordert die Beschreibung von Instationarität beziehungsweise Turbulenz. Mögliche Anwendungsfelder sind die Konstruktion und Auslegung von Turbinenanlagen oder die aerodynamische Optimierung in der Automobilindustrie und der Luft- und Raumfahrttechnik. Im Rahmen der Least-Squares-Methode und effizienter, kompatibler Löser sind dies zu beschreitende Wege der zukünftigen Forschung.

Summary

The numerical simulation of complex problems in fluid dynamics is becoming more and more important,

not least due to the recent progresses in high-performance computing. As a consequence thereof, the development of robust and efficient numerical models and solvers is indispensable. Today's object of research in fluid dynamics focuses on the description of the perfusion of complex structures based on the Navier-Stokes equations. Newtonian as well as non-Newtonian fluids are the object of ongoing research. A relatively new and promising method is based on the variational approach of the mixed least-squares finite element method (LSFEM) combined with efficient iterative solvers for a massive, parallel computer architecture.

In the present article, a brief survey on the fundamentals of fluid dynamics is given first. In addition, the challenges of ongoing research are presented and a possible solution strategy in terms of the LSFEM is treated in detail. In the framework of the MERCUR project of Schröder, Turek and Schwarz, possible problem-solving approaches are demonstrated. We explain the least-squares method and its principles in the context of statistics, as well as its transferability for constructing finite elements in the framework of computational fluid dynamics. Thereby, two different formulations are investigated in terms of their performance and efficiency. In benchmark problems the influence of different interpolation spaces for the different formulations with respect to convergence and precision is examined. Furthermore, a numerical example for non-Newtonian fluids is shown. The inherent a posteriori error estimator within the LSFEM is a vast advantage of the method and can be applied in adaptive mesh generation.

The future challenges within the LSFEM are the simulation of geometrically complex structures and their interaction with passing/surrounding fluid flows, i.e. fluid-structure-interaction (FSI), which arises in manufacturing engineering, for example. Along with the perfusion of (micro)structures, the fluid

flow through elastic structures such as blood vessels in combination with stents are conceivable problems to solve. The extremely complex interaction conditions and the nonlinear coupling of both regimes (fluid and solid) are the challenges to meet. In addition, numerical problems including high Reynolds numbers due to high velocities and/or low viscosities demand a special treatment, which is not yet included in LSFEMs. These challenges describe the goals of ongoing research and the way to progress for least-squares finite element methods in combination with efficient, compatible solvers.

Anmerkungen

Ein besonderer Dank gilt MERCUR für die finanziellen Förderung im Rahmen des MERCUR-Projekts Pr-2011-0017, sowie der Unterstützung durch Serdar Serdas und Carina Nisters in diesem Beitrag.

Literatur

- B.C. Bell und K.S. Surana. p-Version Least Squares Finite Element Formulation for two-dimensional, incompressible, non-newtonian isothermal and non-isothermal fluid flow. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 18:127–162, 1994.
- D. Doraiswamy. The Origins of Rheology: A Short Historical Excursion. *The Society of Rheology (Hrsg.): Rheology Bulletin*, Band 71, Nr. 2:2, 2002.
- M. Nickaen, A. Ouazzi und S. Turek. Newton multigrid least-squares FEM for the V-V-P formulation of the Navier-Stokes equations. *J. Comput. Phys.*, 256:416–427, 2014.
- G.S. Payette und J.N. Reddy. On the roles of minimization and linearization in least squares finite element models of nonlinear boundary-value problem. *Journal of Computational Physics*, 230:3265–3613, 2011.
- A. Schwarz, J. Schröder, S. Serdas, S. Turek, A. Ouazzi und M. Nickaen. Performance aspects of a mixed s-v LSFEM for the incompressible Navier-Stokes equations with improved mass conservation. *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, 13:97–98, 2013.
- A. Schwarz, M. Nickaen, S. Serdas, C. Nisters, A. Ouazzi, J. Schröder und S. Turek. A Comparative Study of Mixed Least Squares FEMs for the Incompressible Navier-Stokes Equations. *International journal of computa-*

tional science and engineering, 2016.

– S. Turek und M. Schäfer. Benchmark computations of laminar flow around cylinder. In E.H. Hirschel, editor, *Flow Simulation with High-Performance Computers II*, volume 52 of *Notes on Numerical Fluid Mechanics*, pages 547–566. Vieweg, 1996.

Die Autoren

Jörg Schröder studierte zunächst Bauingenieurwesen an der FH Hildesheim/Holzminde; dieses Studium schloss er 1988 mit der Diplomprüfung ab. Anschließend nahm er an der Universität Hannover das Studium des Bauingenieurwesens auf, wo er 1989 Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes wurde. Ende 1992 schloss er sein Studium ab und wurde Assistent am Institut für Baumechanik und Numerische Mechanik im Fachbereich Bauingenieurwesen der Leibniz Universität Hannover. Mit einer Dissertation über die theoretische und algorithmische Beschreibung anisotropen Materialverhaltens wurde er Ende 1995 zum Dr.-Ing. promoviert. Ab 1996 war Jörg Schröder Akademischer Rat am Institut für Mechanik (Bauwesen) am Lehrstuhl I bei Christian Mische an der Universität Stuttgart, wo er 2000 in dem Fach Mechanik mit einem Thema im Bereich der Homogenisierungsmethoden in der nichtlinearen Kontinuumsmechanik habilitierte. Im Herbst 2000 folgte er einem Ruf auf eine Professur für Mechanik an die Technische Universität Darmstadt. Bereits im Jahre 2001 folgte ein Ruf auf eine Professur für das Fachgebiet Mechanik der Fakultät Bauwesen an die Universität Duisburg-Essen, den er zum Herbst 2001 annahm. Von 2011 bis Anfang 2015 war er Prorektor für Forschung, wissenschaftlichen Nachwuchs und Wissenstransfer. Ferner ist er Mitglied der Akademie der Wissenschaften und der Literatur Mainz und im Ausschuss für Forschungsstipendien der Alexander von Humboldt-Stiftung. Die Forschungsschwerpunkte von Jörg Schröder liegen im Bereich der Formulierung und Konstruktion anisotroper Materialgleichungen sowie derer algorithmischer Durchdringung und Umsetzung und der Weiterentwicklung der Finite-Elemente-Methode. Im Rahmen der theoretischen und computerorientierten Materialtheorie werden hierbei die folgenden Themenkomplexe behandelt: Anisotrope Elasto-Plastizität bei finiten Deformationen, anisotrope Hyperelastizität, insbesondere unter Berücksichtigung spezieller mathematischer Anforderungen, mit Anwendungen in der Biomechanik und magneto-elektro-mechanisch gekoppelte Funktionskeramiken. Als spezielle Zugänge dienen hierbei überwiegend Elemente der Invariantentheorie und geeignete Tensor-Repräsentations-Theoreme. Er ist Sprecher der DFG-Forschergruppe 1509 „Ferrosische Funktionsmaterialien - Mehrskalige Modellierung und experimentelle Charakterisierung“ und des DFG Schwerpunktprogramms 1748 „Zuverlässige Simulationstechniken in der Festkörpermechanik - Entwicklung nichtkonventioneller Diskretisierungsverfahren, mechanische und mathematische Analyse“.

Stefan Turek studierte von 1983 bis 1988 Mathematik an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken. Von 1988 bis 1991 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Heidelberg, wo er 1991 auch promovierte. Als wissenschaftlicher Angestellter blieb er dort bis 1999 und habilitierte sich 1998 mit einer Schrift zum Thema „Multilevel Pressure Schur Complement techniques for the numerical solution of the incompressible Navier-Stokes equations“. 1999 wechselte er auf den Lehrstuhl für Angewandte Mathematik und Numerik der damaligen Universität Dortmund. Seit 2006 ist Stefan Turek Dekan der Fakultät für Mathematik an der TU Dortmund. Neben der Tätigkeit als Dekan der Fakultät für Mathematik ist er Vorsitzender der Task-Force „Compute Server“ an der TU Dortmund, die für die Konzeption, Beschaffung und fachliche Begleitung der Hochleistungsrechner in Dortmund verantwortlich ist. Er ist Mitglied des Editorial Boards mehrerer internationaler Fachzeitschriften und Gutachter für die DFG, ebenso für die entsprechenden Gremien in der Schweiz, Österreich, Schweden und Kuwait und für in- und ausländische Fachzeitschriften.

Alexander Schwarz studierte von 1996 bis 2004 Ingenieurwissenschaften an der Universität Duisburg-Essen und an der University of Adelaide (Australien). Seine Doktorarbeit folgte in Duisburg-Essen mit dem Titel „Least-Squares Mixed Finite Elements for Solid Mechanics“. Von 2005 bis 2009 war er Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanik der Universität Duisburg-Essen in der Abteilung Bauwissenschaften, von 2010 bis 2013 ebendort Akademischer Rat und seit 2013 Akademischer Oberrat. Seit 2011 ist Alexander Schwarz Kursdirektor des internationalen Studiengangs Computational Mechanics (CM) im Rahmen der International Studies in Engineering (ISE) an der Universität Duisburg-Essen. Sein Forschungsinteressenschwerpunkt ist die Computerorientierte Mechanik im Ingenieurwesen; Hauptgegenstand seiner Forschungstätigkeit ist die Finite-Elemente-Methode (FEM) im Bereich der Festkörpermechanik und im Rahmen seiner Habilitation auch in der Strömungsmechanik. Er war Mitglied des zweiten Jahrgangs der „Global Young Faculty“ der Stiftung Mercator in Zusammenarbeit mit der Universitätsallianz Metropole Ruhr.

Einen kompakten Materialsensor, der eine Vielzahl von Materialien zuverlässig erkennen kann, sich mobil einsetzen lässt und am besten auch noch gleich den genauen Ort des untersuchten Objekts erkennt, gibt es noch nicht. Aber die Entwicklungsgeschichte zeigt uns: Es besteht Hoffnung.

Kann Star Trek Realität werden?

Optische Sensoren mit Terahertz-Durchblick

Von Andreas Stöhr, Martin Hofmann und Rüdiger Kays

Zielsetzung

Wer Kapitän Kirk und das Raumschiff Enterprise aus der Fernsehserie „Star Trek“ kennt, kennt auch den Tricorder. Wissenschaftsoffizier Spock benutzt das Messinstrument, um fremde Stoffe zu analysieren. Schiffsarzt „Pille“ findet damit in Sekundenbruchteilen alle wesentlichen Vitalfunktionen einer(s) Patient*in heraus. Eine ferne Zukunftsvision?

Mittlerweile gibt es erste Initiativen, die sich dem Thema auf die eine oder andere Weise widmen. Allerdings sind diese ersten Konzepte

entweder technisch sehr einfach und haben insofern nur eine sehr eingeschränkte Aussagekraft und Zuverlässigkeit, oder aber sie sind enorm aufwändig, lassen sich nur in kontrollierten Umgebungen wie zum Beispiel Laboren anwenden und erfordern in der Regel auch noch eine intensive Vorpräparation der zu untersuchenden Objekte.

Einen kompakten Materialsensor, der eine Vielzahl von Materialien zuverlässig erkennen kann, sich mobil einsetzen lässt und am besten auch noch gleich den genauen Ort des untersuchten Objekts erkennt, den gibt es so noch nicht. Aber die

Entwicklungsgeschichte zeigt uns: Es besteht Hoffnung.

Vor mehr als 100 Jahren erfanden Wissenschaftler*innen die mobile Kamera, um an jedem Ort zu fotografieren. Vor 40 Jahren erfanden Ingenieurwissenschaftler*innen das Mobilfunkgerät, um an jedem Ort zu telefonieren. Es ist an der Zeit, einen mobilen Materialdetektor zu erfinden, der sowohl Materialien von beliebigen Oberflächen als auch im Inneren eines Objektes an jedem Ort bestimmen kann.

Wissenschaftlich betrachtet, ist die Charakterisierung komplexer Materialien und bewegter Objekte



Andreas Ströhr. Foto: Max Greve

in beliebigen Umgebungen eine zentrale Herausforderung an die Sensortechnik von morgen, zum Beispiel zur Erstellung von 3D-Materialkarten. Die Zielsetzung, verschiedene Materialien spektral zu charakterisieren und kleine Objekte zu lokalisieren, erfordert den Einsatz elektromagnetischer Wellen mit möglichst kleinen Wellenlängen und einen großen Frequenzabstimmbereich. Sensoren im Sub-/Millimeterwellenbereich erscheinen für diese Herausforderung besonders geeignet (häufig wird dieser Frequenzbereich auch als Terahertzbereich bezeichnet). Bei Sub-/Millimeterwellen handelt es sich ganz allgemein um elektromagnetische Strahlung. Der Unterschied zu Licht: Terahertzwellen liegen nicht im sichtbaren Spektrum; auf der Wellenlängen-Skala kommen sie gleich nach dem Infrarot-Bereich, sie sind also für den Menschen unsichtbar, können aber Dinge, die im Verborgenen liegen, sichtbar machen.

In Zahlen ausgedrückt, arbeiten Sub-/Millimeterwellensensoren im Frequenzbereich von einigen 10 GHz (Gigahertz, 10.000.000.000 Schwingungen pro Sekunde) bis zu mehreren 1.000 GHz. Der Vorteil der Sub-/Millimeterwellen: Sie durchdringen viele Materialien, wie Kleidung, Rucksäcke oder Kunststoff. Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung sind Terahertzwellen aber ungefährlich, sind Teil der natürlichen Wärmestrahlung und durchfließen Organismen, ohne diese stark zu beeinflussen.

Aufgrund der kleinen Wellenlänge und der prinzipiell möglichen großen Frequenzbandbreite würden sich Sub-/Millimeterwellen-Sensoren mit adaptiver Trägerfrequenz- und Wellenformanpassung ideal zur spektralen Material- und Schwingungsanalyse eignen. Ebenso wäre Ortung und Geschwindigkeitsmessung von kleinen Objekten möglich und das weitestgehend unbeeinträchtigt von Luftfeuchtigkeit und Verschmutzung.

Diese komplexen Aufgaben erfordern allerdings neuartige Sen-

soren, bei denen sich die Wellenform, Frequenzbandbreite, Trägerfrequenz und Beobachtungssektor adaptiv an die Messumgebung und die Materialeigenschaften anpassen lassen. Derzeit verfügbare Sub-/Millimeterwellen-Sensoren lassen sich jedoch noch nicht problemlos anwenden. Dies liegt wesentlich an dem erforderlichen großen Frequenzabstimmbereich, der durch gegenwärtige Sensortechnologie nur sehr eingeschränkt abgedeckt werden kann.

Neben den enormen technologischen Herausforderungen gibt es aber auch noch zahlreiche Forschungsfragen im Zusammenhang mit dem Verständnis von der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie und geeigneten theoretischen und numerischen Ansätzen, um aus diesem Verständnis schließlich Aussagen über Material- und/oder Oberflächenbeschaffenheit von Objekten zuverlässig treffen zu können.

Gemeinsame Forschungsvorhaben entlang der Ruhrschiene

Mit dem Ziel, die gesamte Material- und Werkstoffkette vom fertigen Bauteil bis hin zum Atom umfassend und durchgängig betrachten zu können, haben sich zahlreiche Wissenschaftler*innen der Universitätsallianz Ruhr (UA Ruhr) zu dem Verbund Materials Chain zusammengefunden. Der Profilschwerpunkt besteht aus dem gesamten Bereich der Material- und Werkstoffwissenschaften an den drei Universitäten im Ruhrgebiet und deckt dabei vom Materialdesign über die Werkstoffherstellung und -veredelung bis hin zur Charakterisierung und Verarbeitung im Produktionsprozess alle Phasen moderner Materialwissenschaften ab und kann auch systematisch auf verschiedene Anwendungsfelder übertragen werden.

Aus dieser Gruppe haben sich nun auch ausgewiesene Expert*innen zusammengefunden, um gemeinsam einen universitäts-

übergreifenden Transregio-Sonderforschungsbereich (SFB/Transregio) zum Thema Materialcharakterisierung und -entdeckung bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zu beantragen.

Ziel des von Prof. Thomas Kaiser geleiteten Forschungsvorhabens ist es, über die heute verfügbaren voluminösen und statischen Materialdetektoren hinaus, einen mobilen Materialdetektor für zahlreiche neue Anwendungen zu entwickeln. So sollen zukünftig zum Beispiel Brandherde autonom geortet werden oder die Vitalsignale bewusstloser Personen in verrauchten, brennenden Gebäuden festgestellt werden, oder, ganz allgemein, systematisch Materialkarten generiert werden, damit beispielsweise Gegenstände in beliebigen Umgebungen gefunden und klassifiziert werden können.

Auf technologischer Ebene steht im Vordergrund, schrittweise von einzelnen elektronischen oder photonischen Elementen über elektronisch oder photonisch integrierte Schaltungen (PIC) hin zu vollständig integrierten und kompakten Sensoren zu gelangen, mit denen die Charakterisierung und Ortung verschiedenster Materialien möglich werden soll. Hierzu soll die Wechselwirkung elektromagnetischer Felder im Sub-/Millimeterwellenbereich von 250 GHz bis zu einigen 1.000 GHz untersucht werden, um eine Vielfalt von Materialien zum Beispiel aufgrund ihrer spezifischen Absorptionslinien identifizieren zu können.

Verbundprojekt „photonikSensor“

Schwerpunktmäßig handelt es sich bei diesem Forschungsthema um eine ingenieurwissenschaftliche Initiative, obwohl auch viele der beteiligten Forscher*innen eine naturwissenschaftliche Ausbildung haben. Hieraus erwächst der Anspruch, dass Grundlagenforschung immer auch einen konkreten Bezug zu anwendungsorientierten

Forschungsthemen aufweisen sollte, damit möglichst viele grundlegende Erkenntnisse für anwendungsorientierte Forschung nutzbar gemacht werden können.

Aber so interessant die Anwendungsmöglichkeiten der Sub-/Millimeterwellen sind, so schwierig ist aktuell die Technologie. Die fehlt uns im Moment, nicht nur insbesondere, sondern fast schon generell. Insofern kommt der Erforschung und Entwicklung von neuartigen und innovativen Technologieansätzen im Sub-/Millimeterwellenbereich auch im Zusammenhang mit der Vorbereitung des oben erwähnten Sonderforschungsbereichs eine besondere Bedeutung zu. Aus strategischer Sicht muss hierbei berücksichtigt werden, dass die technologische Umsetzung von Ergebnissen und Erkenntnissen aus der Grundlagenforschung in Anwendungen nicht nur eine enorme Herausforderung darstellt, sondern zudem häufig auch mit längeren Zeitkonstanten verbunden ist.

Daher gilt es, neben den Forschungsfragen auch die Technologieentwicklung rechtzeitig – und das heißt in diesem Zusammenhang insbesondere auch frühzeitig – anzugehen, um die zur Beantragung eines größeren Forschungsvorhabens notwendigen Voraussetzungen erfüllen zu können. Im Idealfall stehen erste experimentelle Funktionsdemonstratoren, mit denen die Tragfähigkeit der Forschungsansätze zumindest in ausgewählten Teilbereichen nachgewiesen werden kann, schon vor Beginn, das heißt noch in der Antragsphase eines größeren Vorhabens zur Verfügung. Nicht zuletzt diese strategischen Überlegungen haben uns dazu bewegt, gemeinsam das Forschungsprojekt mit der Kurzbezeichnung „photonikSensor“ anzugehen.

Das wesentliche Ziel in photonikSensor ist die Erforschung von Techniken und Technologien für einen Sub-/Millimeterwellen-Materialsensor, mit dem wir die spektralen „Fingerabdrücke“ der unter-

suchten Materialien in Transmission oder/und in Reflexion messen können. Je nach Beschaffenheit der untersuchten Materialien werden die Sub-/Millimeterwellen unterschiedlich stark zurückgeworfen und absorbiert, und anhand dieses Verhaltens soll eine Software auswerten können, um welches Material oder Objekt es sich handelt.

Beteiligt ist nicht nur die UA Ruhr, bestehend aus der Universität Duisburg-Essen (UDE) vertreten durch Prof. Andreas Stöhr (Lehrstuhl für Optoelektronik), der Ruhr-Universität Bochum (RUB) in Person von Prof. Martin Hofmann (Lehrstuhl für Photonik und Terahertztechnologie) und der Technischen Universität Dortmund (TUD) vertreten durch Prof. Rüdiger Kays (Lehrstuhl für Kommunikationstechnik), sondern auch das Fraunhofer-Institut für Hochfrequenzphysik und Radartechnik (FHR) in Wachtberg südlich von Bonn, repräsentiert durch Prof. Nils Pohl, der auch einen Lehrstuhl an der Ruhr-Universität Bochum innehat. Die Gesamtkoordination des photonikSensors-Projektes hat die Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Andreas Stöhr.

Wie schon angesprochen, gibt es neben den wissenschaftlich-technischen Forschungsarbeiten auch die übergeordnete strategische Zielsetzung, die grundsätzlichen Ideen zu photonischen Terahertz-Materialsensoren zu demonstrieren, um sie anschließend in der internationalen Forschungsgemeinschaft diskutieren zu können. Hierbei nutzen wir die komplementären Expertisen der drei Standorte Duisburg-Essen, Bochum und Dortmund gezielt zum Aufbau einer neuartigen photonischen Sub-/Millimeterwellentechnologie. Grundsätzlich wird so auch der Wissensaustausch zwischen den technologisch orientierten Photonik-Bereichen aus Duisburg und Bochum mit dem im relevanten Systembereich ausgewiesenen Lehrstuhl für Kommunikationstechnik in Dortmund sowie dem Fraunhofer-

Institut für Hochfrequenzphysik und Radartechnik in Wachtberg intensiviert.

Die Sensoren aus photonikSensor stellen hierbei die Grundlage; sie erschließen den Frequenzbereich oberhalb von 250 GHz mit hohem Antennengewinn, großer Bandbreite, adaptiven Eigenschaften und niedrigem Energieverbrauch. Dies ist für die Erfolgsaussichten eines zukünftigen Forschungsvorhabens in diesem Bereich von grundlegender Bedeutung. Die Realisierung der hier beantragten Sensoren sowie deren Evaluierung ist daher im Hinblick auf die Beantragung des Transregio-Sonderforschungsbereichs ein zentraler Meilenstein.

Mit der Zielsetzung, verschiedene Materialien zu charakterisieren, gliedert sich das Projekt photonikSensor in idealer Weise in den Profilschwerpunkt Materials Chain der UA Ruhr ein, der, wie bereits erwähnt, den gesamten Bereich der Material und Werkstoffwissenschaften an den drei Ruhr-Universitäten abdeckt. Das Forschungsprojekt wird vom Mercator Research Center Ruhr (MERCUR) gefördert.

Aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht sind die Erzeugung und der Empfang von Sub-/Millimeterwellen eine der großen Herausforderungen in photonikSensor, der wir in Duisburg durch den Einsatz von optischen Technologien begegnen wollen.

Ein Blick auf den Stand der Technik im Zusammenhang mit der Erzeugung von Sub-/Millimeterwellen zeigt: Es existieren prinzipiell sowohl elektronische als auch photonische Ansätze für Signaloszillatoren beziehungsweise -mischer. Teilweise sind diese Ansätze komplementär, oft ergänzen sich elektronische und photonische Ansätze aber auch. Während bei elektronischen Oszillatoren üblicherweise ein Lokaloszillatorsignal bei einer deutlich niedrigeren Frequenz (üblicherweise im Mikrowellenbereich, das heißt bei einigen 10 GHz) durch Frequenzvervielfachung in den Sub-/Millimeter-

wellenbereich durch Vervielfachung hochgemischt wird, arbeiten kontinuierliche photonische Oszillatoren durch heterodyne Abwärtsmischung zweier optischer Frequenzen. Hierbei werden zwei in der Frequenz leicht unterschiedliche Lasersignale mit Frequenzen im Bereich von beispielsweise 200.000 GHz in einem sogenannten Photomischer überlagert. Hier kommt es zur Differenzfrequenzbildung, das heißt es entsteht ein neues Signal mit einer Frequenz, die exakt der Differenzfrequenz der Lasersignale entspricht. Beispielsweise würde das heterodyne Mischen zweier Infrarot-Lasersignale bei 200.000 GHz und 201.000 GHz in einem geeigneten Photomischer, ein Submillimeterwellen-Signal mit einer Frequenz von 1.000 GHz (1 THz) erzeugen. Abbildung (1) zeigt einen an der UDE entwickelten Sub-/Millimeterwellen-Photoniksensor mit Glasfasereingang und integrierter Silizium-Linse zur Fokussierung der abgestrahlten Sub-/Millimeterwellenstrahlung. Weitere Details zu den an der UDE entwickelten Terahertz-Photomischern sind zum Beispiel in [1–3] zu finden.

Generell kann man zum gegenwärtigen Zeitpunkt feststellen, dass elektronische Aufwärtsmischer aufgrund der üblicherweise integrierten Verstärker in der Regel höhere Aus-

gangsleistungen aufweisen. Dahingegen bieten Oszillatoren basierend auf photonischer Abwärtsmischung in der Regel die Möglichkeit, die Oszillatorfrequenz über einem enorm großen Frequenzbereich von bis zu 1 THz und mehr abzustimmen. Insbesondere diese Eigenschaft ist im Hinblick auf die geplante spektrale Materialanalyse von entscheidendem Vorteil. Sicherlich ließen sich III/V-Photomischer prinzipiell auch monolithisch mit entsprechenden MMIC-Verstärkern integrieren, um höhere Ausgangsleistungen zu erzielen. Dies würde aber zu ähnlichen Einschränkungen bezüglich der Frequenzbandbreite führen..

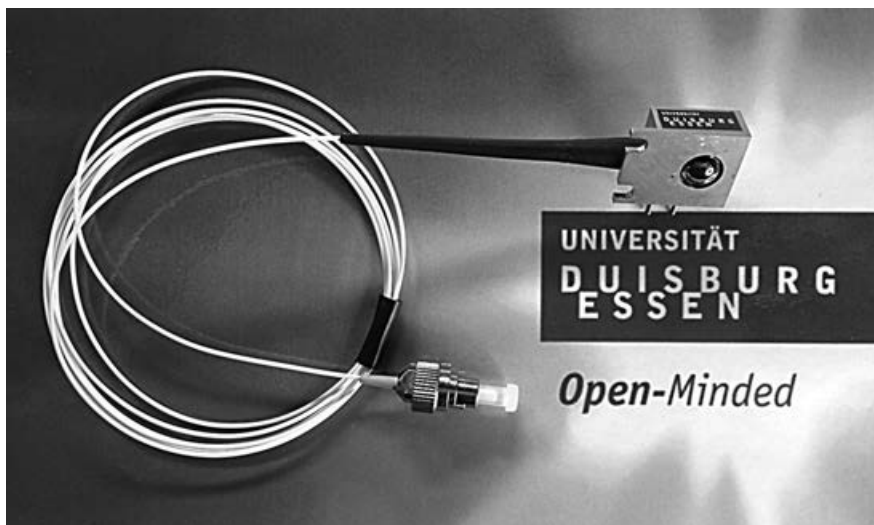
Zum Empfang der Sub-/Millimeterwellen-Signale nutzen kohärente elektronische Sensoren, wie zum Beispiel FMCW-Radarsysteme, monolithisch integrierte Mikrowellen ICs (MMIC) für die harmonische oder subharmonische Abwärtsmischung. Umgekehrt existiert aber noch kein Abwärtsmischer für einen kohärenten Sensor. Dies wollen wir in photonikSensor nun ändern.

Bislang hat sich der Stand der Technik darauf beschränkt, zwei symmetrische Photoleiter – je einen im Sender und einen im Empfänger – zu verwenden. Hierbei wurde die Eigenschaft ausgenutzt, dass

die Modulation der Bias-Spannung des Photoleiters durch das Messsignal zu einer Modulation des RF-Photostroms und damit zu einem Mischeffekt führt. Allerdings sind die Konversionsverluste bei diesem Ansatz und auch die Einkopplung des Lokaloszillator-Signals in keiner Weise optimiert. Zudem lassen sich die Konversionsverluste auch prinzipiell nicht unabhängig von der Signalgeneration getrennt optimieren. Eine höhere Sendeleistung kann, wie von einer Gruppe am Fraunhofer Heinrich-Hertz Institut aus Berlin vorgeschlagen, durch Verwendung einer Photodiode anstatt eines Photoleiters im Sendeelement erzielt werden. Allerdings bleibt auch bei diesem Ansatz das Problem der schlechten Empfängerempfindlichkeit beziehungsweise der hohen Konversionsverluste des Empfänger-Photoleiters bestehen.

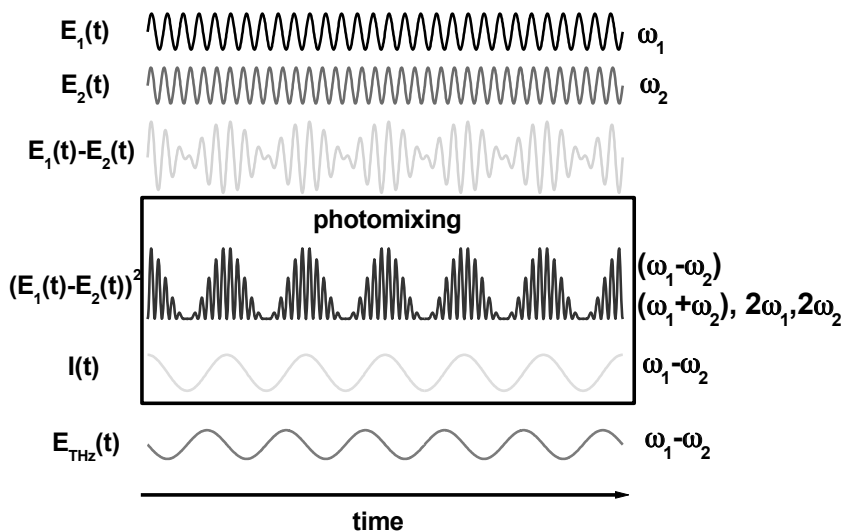
Damit das vom Messobjekt reflektierte oder transmittierte Messsignal auch ohne Integration eines Sub-/Millimeterwellenverstärkers sicher empfangen und analysiert werden kann, soll hier das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des photonischen Empfängers durch kohärenten Überlagerungsempfang verbessert werden. Das bedeutet, derselbe Zweiwellenlängenlaser, der zur Erzeugung des Messsignals eingesetzt wird, soll auch zur Generation des Lokaloszillatorsignals im photonischen Empfänger eingesetzt werden. An diesem Punkt forscht die Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Martin Hofmann.

Die Realisierung eines Zweiwellenlängenlasers ist eine Herausforderung, da ein Laser in der Regel entweder dazu tendiert, nur eine Wellenlänge zu emittieren oder unkontrolliert eine Reihe verschiedener Wellenlängen abzustrahlen. Bei unserer Anwendung in der Terahertztechnologie kommt es aber darauf an, dass der Laser stabil zwei Wellenlängen mit genau bestimmtem Unterschied gleichzeitig abstrahlt. Was dann passiert, ist in Abbildung (2) gezeigt.



(1) An der UDE entwickelter Terahertz-Photomischer mit Glasfasereingang und integrierter Silizium-Linse zur Fokussierung der Sub-/Millimeterwellenstrahlung.

Quelle: eigene Darstellung (UDE)



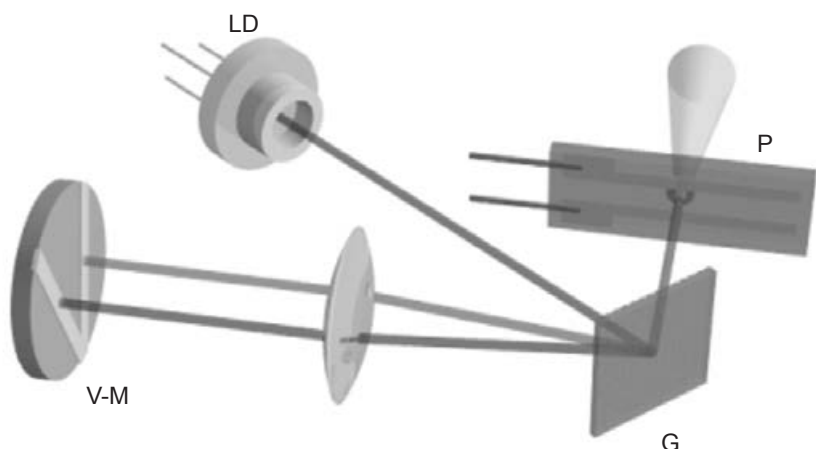
(2) Überlagerung zweier Wellen mit unterschiedlicher Frequenz und Photomischung.
 Quelle: eigene Darstellung (RUB)

Hier sind exemplarisch zwei Wellen mit unterschiedlichen Wellenlängen dargestellt, die überlagert (d. h. addiert) werden. Den Wellenlängen λ_1 (obere Kurve) und λ_2 (zweite Kurve von oben) entsprechen dabei Lichtfrequenzen f_1 und f_2 (bzw. $\omega_1 = 2\pi f_1$ und $\omega_2 = 2\pi f_2$), die mittels der Lichtgeschwindigkeit c einfach aus λ_1 und λ_2 berechnet werden können: $f_1 = c/\lambda_1$ bzw. $f_2 = c/\lambda_2$. Durch Überlagerung der beiden Wellen entsteht nun eine sogenannte Schwebung (dritte Kurve von oben): Das Überlagerungssignal weist dabei eine zusätzliche Modulation auf, die durch die beiden Ausgangssignale bestimmt ist. Genau entspricht die Frequenz dieser zusätzlichen Modulation der Differenzfrequenz $f_1 - f_2$ der beiden überlagerten Wellen. Mit dieser Differenzfrequenz soll für die Sub-/Millimeterwellen-Strahlungserzeugung der Photomischer betrieben werden. Im Photomischer entsteht ein Strom (obere Kurve im Rahmen), der mit der Differenzfrequenz $f_1 - f_2$ (bzw. $\omega_1 - \omega_2$) moduliert ist. Dies führt letztlich zur Abstrahlung einer Sub-/Millimeterwelle (untere Kurve) mit dieser Differenzfrequenz. Insgesamt kommt es darauf an, mit dem Zweiwellenlängenlaser diese Differenzfrequenz genau und stabil einstellen zu können.

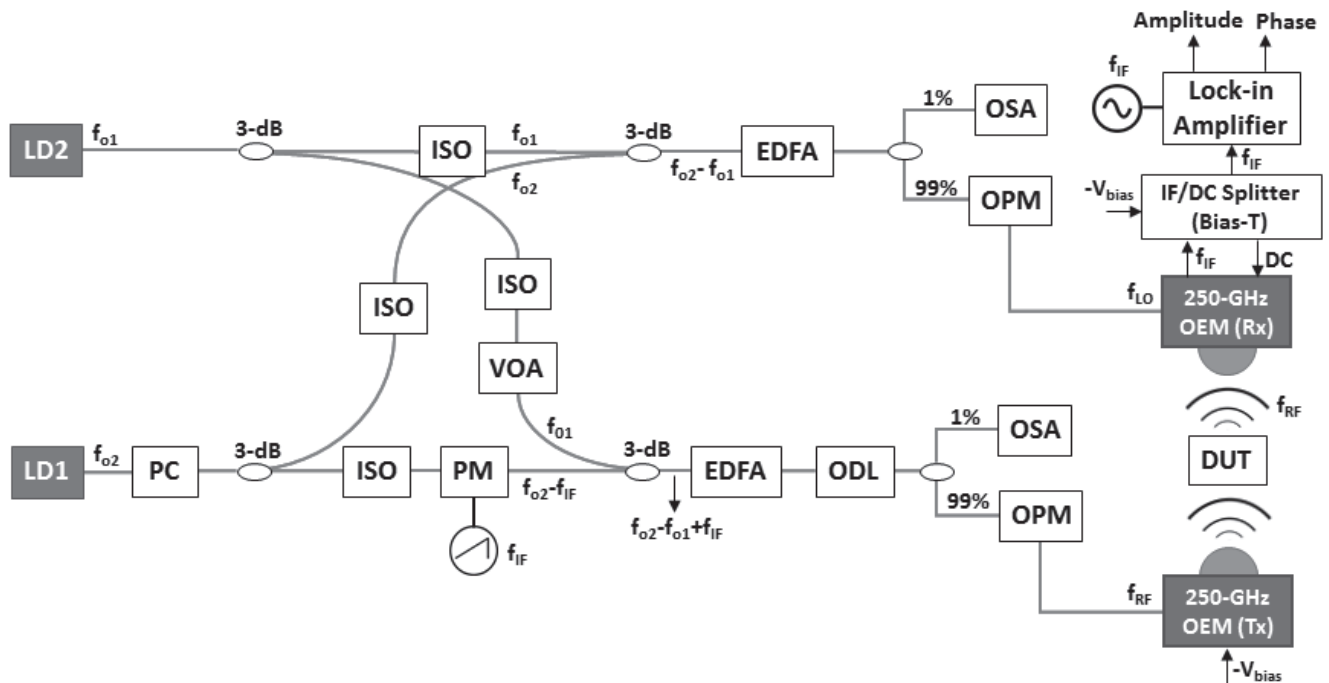
Die Gruppe an der RUB hat sich auf die Entwicklung solcher Zweiwellenlängenlaser auf Basis von kompakten Halbleiter-Diodenlasern spezialisiert. Um die Lichtemission spektral kontrollieren zu können, werden die Diodenlaser in der Regel in spezielle externe Resonatoren eingebaut. Hierzu wird der Halbleiterkristall einseitig entspiegelt, um zunächst die von außen nicht kontrollierbare Laseremission zu unterdrücken. Mit spezieller Optik

wird das Licht aus dem Halbleiterkristall stattdessen an einen spektral selektiven externen Resonator angekopelt. Die spektrale Selektivität erzeugt man üblicherweise mit Beugungsgittern, die Licht in seine spektralen Anteile aufweiten. Durch bestimmte geometrische Anordnungen ist es dann möglich, zum Beispiel nur Licht einer bestimmten Wellenlänge in den Halbleiterkristall zurückzukoppeln, so dass der Laser zur Emission auf genau dieser Wellenlänge gezwungen wird. Die Gruppe an der Ruhr-Universität modifiziert solche Resonatorgeometrien, um nicht nur eine Wellenlänge zurückzukoppeln, sondern zwei mit genau bestimmter Differenzfrequenz. Abbildung (3) zeigt schematisch die Anordnung dazu.

Das Licht der Laserdiode (LD) wird mit einer Kollimationsoptik auf ein Beugungsgitter (G) geleitet, wo es in seine spektralen Anteile zerlegt wird. Diese werden dann auf einen speziell geformten Endspiegel (V-M) fokussiert. Dieser Endspiegel ist in Form eines „V“ strukturiert und kann vertikal verschoben werden. Die beiden Streifen des „V“ bestimmen die beiden Wellenlängen, die in den Laser zurückgekoppelt



(3) Schema des Zweiwellenlängenlasers: LD: Laserdiode (mit Kollimationsoptik), G: Beugungsgitter, V-M: V-Spiegel, P: Photomischer.
 Quelle: eigene Darstellung (RUB)



(4) Schematische Darstellung des kohärenten photonischen Sensorsystems.
Quelle: eigene Darstellung (UDE)

und dann von ihm emittiert werden. Bei vertikaler Verschiebung des „V“-Spiegels kann somit elegant der Wellenlängenabstand entsprechend Differenzfrequenzen von 0 bis etwa 30 Terahertz kontrolliert werden. Der Zweiwellenlängen-Ausgangsstrahl des Lasers wird dann auf den Photomischer (P) gerichtet.

Die bisher realisierten Zweiwellenlängenlaser weisen noch einige Nachteile auf, die im Rahmen des Projektes photonikSensor verbessert werden sollen. Zum einen basieren sie auf speziell angefertigten Laserdioden, die im nahinfraroten Spektralbereich um 850 nm emittieren. Für photonikSensor sollen sie auf kostengünstige Telekommunikationstechnologie mit Laserdioden im Spektralbereich um 1550 nm umgestellt werden. Zum anderen ist die Stabilität der Differenzfrequenz mit den bisherigen Systemen nicht ausreichend für die Ziele in photonikSensor. Dementsprechend müssen als eine wesentliche Herausforderung des Projektes neue Zweiwellenlängenlaserkonzepte realisiert werden, die eine hohe Stabilität der Differenzfrequenz gewährleisten.

Abbildung (4) zeigt eine schematische Darstellung eines ersten kohärenten photonischen Sub-/Millimeterwellen-Sensorsystems, das an der UDE entwickelt und aufgebaut wurde und das bereits für erste Tests bei etwas niedrigeren Frequenzen um 70 GHz erfolgreich eingesetzt wurde. Das Sensorsystem besteht unter anderem aus einem Terahertz-Photomischer, der zur Erzeugung einer Submillimeterwelle bei zum Beispiel 250 GHz dient und einem neuartigen photonischen 250-GHz-Empfänger, der im Rahmen des photonikSensor-Projektes an der UDE entwickelt wird (beide Komponenten sind rechts gekennzeichnet). Der für die Generation und den Empfang erforderliche Zweiwellenlängenlaser der RUB ist links dargestellt. Um die Messergebnisse korrekt auswerten zu können und damit eine zuverlässigen Analyse der untersuchten Objekte (DUT) zu gewährleisten, sind weitere Schritte erforderlich. Zum Beispiel müssen die Einflüsse des Funkkanals berücksichtigt werden, damit die Zuverlässigkeit der Materialerkennung und Ortung nicht von

der Lage des zu untersuchenden Objektes abhängt. Hier trägt das Know-how der Technischen Universität Dortmund aus dem Bereich der Kommunikationstechnik zum Erfolg des Projektes bei.

Aufstieg zu hohen Frequenzen im Sub-/Millimeterwellenbereich

Wir sind es gewohnt, dass uns elektromagnetische Wellen für die drahtlose Kommunikation in Form von Mobilfunk oder WLAN zur Verfügung stehen. Funkwellen zur Ortung und zur Identifikation von Gegenständen in Form eines Radars gehören noch nicht zu unserer Alltagserfahrung. Was aber macht elektromagnetische Wellen im Sub-/Millimeterwellenbereich für diesen Anwendungsbereich besonders interessant? Hauptgründe hierfür sind zum einen die hohe Frequenz und zum anderen die damit verbundene kleine Wellenlänge.

Das Radar als bildgebendes Verfahren ist bekannt. Die maximale Auflösung eines Radarbildes ist direkt abhängig von der Wellenlänge der verwendeten Trägerschwingung.

Wellenlängen im Sub-/Millimeterwellenbereich liegen – wie der Name schon sagt – unter einem Millimeter, wodurch Radaranwendungen realisierbar sind, die winzige Gegenstände wahrnehmen und unterscheiden können. Im Gegensatz zu einem Foto, auf dem die Gegenstände abgebildet sind, ist hierbei auch die Entfernung bekannt, wodurch eine dreidimensionale Karte verfügbar wird. Die Abmessungen einer Einzelantenne befinden sich in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der über die Antenne auszusendenden beziehungsweise zu empfangenden Welle. Diese Eigenschaft wird dazu genutzt, viele Antennen mit Hilfe von elektronischer Signalverarbeitung auf kleinem Raum zusammenzuschalten. Hierdurch wird die gezielte Richtungslenkung des Endsignals – ohne Schwenkung der Antenne – möglich. Vorteilhaft ist dies ebenso für die drahtlose Kommunikation im THz-Frequenzbereich, da die entstehende Richtwirkung den hohen Dämpfungsverlusten entgegenwirkt. Bei einem bildgebenden Radar entfällt jegliche Schwenkmechanik, was nicht nur zuverlässiger, sondern auch bedeutend schneller funktioniert. Stellen Sie sich vor, dass die Tröpfchen eines Sprühnebels einzeln in Echtzeit verfolgt werden könnten, um so zum Beispiel Injektions-Düsen zu optimieren.

Einen weiteren Anwendungsbereich stellt die Identifikation von Oberflächen dar. Beim Durchdringen jeder Materialgrenze wird abhängig von der dielektrischen Konstante ein Teil der Funkwellen reflektiert. Aufgrund der geringen Wellenlänge wird hierdurch die Ausmessung dünner Schichten möglich. Im Alltag ist ein solches Phänomen bekannt: Seifenblasen bestehen aus einer dünnen Wasserschicht. Einfallende Lichtstrahlen werden zweimal – an der Außen- und an der Innenseite der Seifenblase – reflektiert und überlagern sich je nach Wellenlänge und Dicke der Wasserschicht unterschiedlich, da die Wellenlängen von sichtbarem



(5) THz-Sender.
Foto: Andreas Stöhr

Licht besonders klein sind. Auf diese Weise entsteht der bekannte bunte Farbeindruck. Die im Sub-/Millimeterwellenbereich äquivalente Eigenschaft könnte beispielsweise dazu verwendet werden, per Terahertz-Radar im Handy zu überprüfen, ob ein Fahrzeug schon einmal überlackiert worden ist.

Seit Einstein wissen wir, dass die Energie einer elektromagnetischen Welle proportional zu ihrer Frequenz ist. Die sehr hochfrequenten Sub-/Millimeterwellen interagieren daher auf vielfache Art und Weise mit Molekülen, wodurch sich frequenzabhängige Absorptions- und Reflexionscharakteristika ergeben.

Als Anwendungsgebiete kommen beispielsweise die Identifikation von Chemikalien bei sicherheitsrelevanten Anwendungen, wie zum Beispiel Gefahrstoffen, oder die Messung des homogenen Durchmischungsgrades von Chemikalien in der Fertigung in Frage. In zehn Jahren wäre es vielleicht sogar möglich, mit bildgebender THz-Spektroskopie im Handy festzustellen, ob der Koch die Mahlzeit ausreichend und gleichmäßig gesalzen hat, ob sich Schadstoffe im Essen befinden, oder bis zu welcher Tiefe unter der Schale das Eiweiß bereits koaguliert ist, um so das beste Frühstücksei zu erhalten.

Unterhalb von 250 GHz sind primär Gase identifizierbar, da die Energie der Funkwelle hier bereits ausreicht, um zum Beispiel Schwingungen oder Rotationsbewegungen des ansonsten ungebundenen Moleküls auszulösen. Die dabei entstehende Energieaufnahme kann anhand charakteristischer Absorptionslinien ausgemacht werden und durch Vergleich mit einer Datenbank der Identifikation des Stoffes dienen. Bis zu gewissen Grenzen funktioniert dies auch bei Mischungen von unbekanntem Chemikalien. In Festkörpern sind die Moleküle stärker eingebunden, so dass sich gut unterscheidbare Linien erst oberhalb von 500 GHz ausprägen.

Bisher sind solche Anwendungen in geschlossenen Messgeräten, bei denen sich eine Materialprobe in einer Kammer befindet, möglich. Unsere Vision ist es, mit kleinen tragbaren THz-Sensorarrays im Idealfall eine dreidimensionale Karte („3D-Karte“) zu beschaffen, die auch Bewegung beinhalten kann. Die kleinen und leistungsfähigen Sende- und Empfangseinheiten aus diesem Projekt können hierfür eine der Schlüsseltechnologien bereitstellen.

Reflexionen oder frequenzabhängige Dämpfungen beeinträchtigen üblicherweise den Empfang von Signalen auf einem Funkkanal. Die Nachrichtentechniker*innen haben daher in der Vergangenheit viele Erfahrungen und starke Werkzeuge zur Analyse und Handhabung dieser (Stör-)Effekte gesammelt. Bei der Schaffung von 3D-Materialkarten führen diese vermeintlichen Störungen hingegen zu aussagekräftigen Messsignalen. Die Erfahrungen aus der Kommunikationstechnik der TUD werden hierbei genutzt, um die limitierenden Sensor- und Funkkanaleigenschaften zu identifizieren, aus denen sich die resultierende Qualität der 3D-Materialkarten ableiten lässt. Naheliegende Eigenschaften der technologischen Komponenten sind hier Sendeleistung und Empfänger-

rauschen, aber auch die spektrale Reinheit der Frequenzerzeugung. Dazu gehören aber auch die Möglichkeiten, die Sendefrequenz zu modulieren, um Laufzeitmessungen des Funksignales durchzuführen und gezielt die frequenzabhängigen Eigenschaften von Materialien für deren Identifikation nutzen zu können. Auf diese Weise sollen aus den Sensoreigenschaften zuverlässige Aussagen über Materialbeschaffenheit getroffen werden.

Summary

It is the aim of the photonikSensor project to develop a novel coherent photonic sensor for characterizing objects with respect to its material composition and to localize them. The sensor is expected to operate in the sub-/millimeter-wave regime at frequencies beyond 250 GHz. The novelty of the photonikSensor is that it utilizes photonic heterodyning for the generation but also for the detection of the high-frequency signals. By doing so, we expect being able to allow for much wider frequency tuning as compared to all-electronic solutions and this would immediately help us in detecting the spectral finger prints of a variety of different materials. The three Ruhr universities closely cooperate in photonikSensor. Ruhr-University Bochum (RUB) contributes by providing a compact dual-wavelength laser operating at 1.55 μm wavelength, Technical University Dortmund (TUD) provides the required know-how for the digital signal processing of the measurement data and in the theoretical analysis of the sensor system and the wireless channel. University of Duisburg-Essen (UDE) coordinates the photonikSensor project and is responsible for setting up the sensor system. UDE also provides the photonic-based terahertz transmitter and receiver.

Anmerkungen/Literatur

- [1] A. Stöhr et al., “Millimeter-Wave Photonic Components for Broadband Wireless Systems”, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 58, no. 11, pp. 3071–3082, 2010.
- [2] V. Rymanov et al., “Semicircular Bow-Tie Antenna-Integrated double Waveguide 1.55 μm Mushroom Photodetectors for CW Photonic Millimeter-Wave Transmitter Modules”, 7th German Microwave Conference, GeMiC 2012, Ilmenau University of Technology, Ilmenau, Germany, 12–14 March, pp. 1–4, 2012.
- [3] B. Khani et al., “Compact Rectangular-Waveguide (WR-12) Transition for Coherent Photonic Mixers, Joint Conference of 9th Global Symposium on Millimeter Waves”, GSMM2016 and 7th ESA Workshop on Millimetre-Wave Technology and Applications, Aalto University, Espoo, Finland, 6–8 June, pp. 1–3, 2016.

Die Autoren

Nach seinem Studium der Elektrotechnik promovierte **Andreas Stöhr** 1997 zum Thema „Elektrooptische Schalter“ an der damaligen Gerhard-Mercator Universität Duisburg. Er habilitierte sich nach einigen Postdoktorandenauaufenthalten u.a. beim National Institute of Communications Technology in Tokyo, Japan, wo er in 1997 und in 1998 an Millimeterwellen-Kommunikationssystemen im 60 GHz Bereich forschte. Seit 2011 vertritt er den Lehrstuhl für Optoelektronik am Zentrum für Halbleitertechnologie und Optoelektronik (ZHO) der Universität Duisburg-Essen. Andreas Stöhr habilitierte 2013 zum Thema der photonischen Millimeterwellen- und Terahertz-Technologie und ist seit 2013 außerplanmäßiger Professor an der Universität Duisburg-Essen. Seit 2013 ist er auch Visiting Professor am renommierten Center for Research in Photonics in Ottawa, das mit etwa 20 Professoren im Bereich der Photonikforschung zu den weltweit größten Einrichtungen dieser Art zählt. In 2015 arbeitete er auch mehrere Monate im Bereich der zentralen Forschung für CORNING Corporation in Corning, NY, USA an der Entwicklung von Smart-Cells für Funksysteme der 5. Generation. Er ist Senior Member im weltweit größten technischen Fachverband, dem Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) sowie Gastherausgeber des international renommierten wissenschaftlichen Journal of Lightwave Technology. Heute forschert er insbesondere im Bereich der Höchstfrequenz-Photonik und ihrer Anwendungen. Aktuell leitet er in diesem Forschungsbereich mehrere nationale und internationale Forschungsverbände.

Nach dem Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg promovierte **Martin Hofmann** 1994 in der Gruppe von Prof. Dr. E. O. Göbel ebenfalls an der Universität Marburg zum Thema „Verstärkungs-

dynamik modengekoppelter Laserdioden“. Danach arbeitete er von 1995 bis 1996 als Postdoc im Rahmen eines Human Capital and Mobility Netzwerk-Programms der EU mit Forschungsaufenthalten am University College Cork, Irland (Gruppe von Prof. Dr. J. McNerney), an der Fondazione Ugo Bordoni, Rom, Italien (Gruppe von Dr. P. Spano) und bei Tele Danmark Research, Hoersholm, Dänemark (Gruppe von Dr. J. Moerk). Von 1996 bis 2001 war er Wissenschaftlicher Assistent in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W.W. Rühle in Marburg und am MPI für Festkörperforschung, Stuttgart und habilitierte sich 2000 in Experimentalphysik. In 2001 übernahm er eine Professur für Optoelektronische Bauelemente und Werkstoffe an der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Ruhr-Universität Bochum. In 2007 lehnte er einen Ruf auf eine für Experimentalphysik an die Universität Paderborn ab und nahm den Ruf auf die für Photonik und Terahertztechnologie an der Ruhr-Universität Bochum an. Seitdem beschäftigt er sich in zahlreichen nationalen und internationalen Forschungsprojekten mit Themen aus den Bereichen Optoelektronik, Optik, Photonik und Terahertztechnologie.

Nach seinem Studium der Elektrotechnik an der Universität Dortmund arbeitete **Rüdiger Kays** dort als wissenschaftlicher Mitarbeiter und promovierte im Jahr 1986 über das Thema einer verbesserten Großbildprojektion von hochauflösenden Fernsehsignalen. Von 1987 bis 1999 arbeitete er bei Grundig in Fürth, zuletzt als Direktor Forschung und Entwicklung. Dort war er verantwortlich für die konzernweite Forschung und Vorentwicklung und leitete Projekte im Bereich des digitalen Rundfunks sowie der digitalen Aufzeichnung von Bildsignalen. 1999 wurde Rüdiger Kays als Professor an die Technische Universität Dortmund berufen und ist seither Inhaber des Lehrstuhls für Kommunikationstechnik in der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Seine Forschungsinteressen umfassen neben Signalverarbeitungsverfahren für die Echtzeit-Bildverarbeitung insbesondere lokale drahtlose Netzwerke mit Fragestellungen zur Kanalcodierung und Modulation sowie zur Netzwerkorganisation. Anwendungen betreffen die Bereiche Medienübertragung, Smart Home, Fahrzeugkommunikation sowie die industrielle drahtlose Vernetzung. Hierzu wurde eine Vielzahl von Drittmittelprojekten durchgeführt. Aktuelle Projekte behandeln insbesondere den Bereich der industriellen Funkkommunikation. Seit 2012 ist Rüdiger Kays Mitglied des Vorstands der Informationstechnischen Gesellschaft (ITG) im VDE, seit 2015 der Vorsitzende des ITG-Vorstands sowie Mitglied im Präsidium des VDE.

Für die Anwendungen magnetischer Nanostrukturen im Alltag (Datenspeicherung, Kontrastmittel in der Kernspintomographie, Hyperthermie zur Tumorbehandlung, in Ferrofluiden in Lautsprechern) werden ganz unterschiedliche magnetische Eigenschaften benötigt. Heiko Wende untersucht diese in neuen nanoskaligen magnetischen Hybridsystemen.

Von Nanosäulen, Ferromagneten und Piezoelektrizität

Nanoskalige magnetische Hybridsysteme

Von Heiko Wende

Ein Nanometer ist etwa der hunderttausendste Teil des Durchmessers eines Haars und damit dem menschlichen Auge nicht zugänglich. Trotzdem spielen so kleine Dimensionen eine wichtige Rolle in unserem Alltag. Dies gilt besonders für den Magnetismus, der in dieser Größenordnung interessante Phänomene zeigt. Durch die Magnetisierungsrichtung von magnetischen Körnern speichern wir unsere Daten auf magnetischen Festplatten. Auch beim Auslesen der gespeicherten Informationen helfen ultradünne magnetische Schichtsysteme. Ferrofluide, die aus magnetischen Nanopartikeln in Flüssigkeiten bestehen, werden zur Wärmeableitung in Lautsprechern verwendet. Es gibt sogar Stoßdämpfer, die durch die Veränderung der Viskosität von Ferrofluiden geregelt werden – aber bisher nur in Luxuslimousinen. In der Medizintechnik

werden magnetische Nanopartikel als Kontrastmittel bei der Kernspintomographie verwendet. Zudem wird untersucht, ob Tumore durch das Aufheizen von Nanopartikeln (Hyperthermie) zerstört werden können. Diese Anwendungen sind erst durch ein zunehmendes Grundlagenverständnis in den letzten Jahren zugänglich geworden.

Bei einigen dieser Beispiele spielt die Wechselwirkung der Systeme untereinander eine entscheidende Rolle. Daher untersuchen wir magnetische Hybridsysteme quasi als Modellsysteme für verschiedene Wechselwirkungen. Diese Hybridsysteme bestehen aus verschiedenen Bausteinen wie magnetischen Molekülen, magnetischen Nanopartikeln, ultradünnen Filmen und Kompositen. Nur die Wechselwirkungen der Bausteine untereinander führen zu neuen magnetischen Eigenschaften. Wir

analysieren diese ungewöhnlichen Eigenschaften, indem wir jedem chemischen Element „auf die Finger schauen“. Erstaunlicherweise sind die Geräte, die man dazu benötigt, um Nanostrukturen zu untersuchen, besonders groß. An speziellen Großforschungseinrichtungen, sogenannten Synchrotronstrahlungsquellen, untersuchen wir, wie stark unsere Proben Röntgenstrahlung absorbieren und können dadurch auf ihre Eigenschaften schließen. Dies ist wie ein Fingerabdruck des jeweiligen Elements bzw. einer Wechselwirkung. Das durch diese Untersuchungen gewonnene Grundlagenverständnis kann sowohl der Verbesserung der oben genannten Anwendungen dienen, als auch zu neuartigen Anwendungen in der Zukunft führen.

Einige dieser Systeme sollen im Folgenden vorgestellt werden. Dazu werden zuerst die Untersuchungen

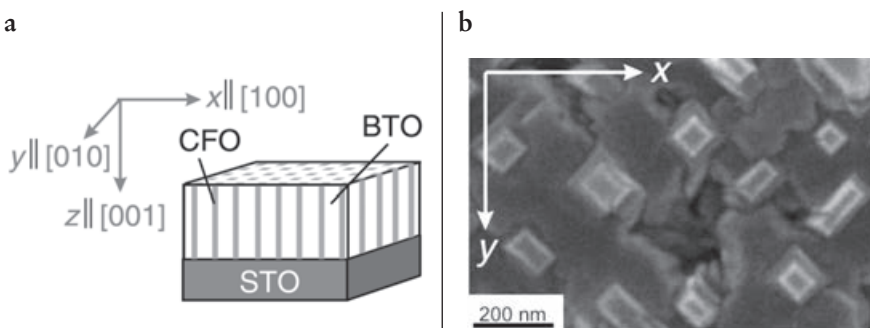


Heiko Wende. Foto: Max Greve

an multiferroischen Nanokompositen dargestellt. Im Rahmen eines gemeinsamen Projekts zusammen mit Prof. Doru Lupascu (Materialwissenschaft, UDE) in der DFG-Forschergruppe 1509 „Ferroische Funktionsmaterialien“ analysieren wir experimentell die Wechselwirkungen in diesen Systemen. Dabei ist die Kooperation innerhalb der Forschergruppe mit Jun.-Prof. Björn Kiefer (Fakultät Maschinenbau, TU Dortmund) und Prof. Jörg Schröder (Bauwissenschaften, UDE) für das theoretische Verständnis der multiferroischen Nanokomposite entscheidend.

Multiferroische Nanokomposite

Durch das Anlegen statischer elektrischer Felder können die magnetischen Eigenschaften multiferroischer Systeme kontrolliert werden. Multiferroische Materialien werden durch mindestens zwei ferroische Ordnungsphänomene charakterisiert. Eines dieser Ordnungsphänomene kann der Ferromagnetismus sein, den man beispielsweise von den starken Magneten an der Kühlschrankschranktür oder in Lautsprechern kennt. Als zweites Ordnungsphänomen ist die Ferroelektrizität wichtig. Ferroelektrische Systeme weisen eine spontane elektrische Polarisierung auf, deren Richtung durch das Anlegen eines elektrischen Feldes geändert werden kann. Ferroelektrische Systeme zeigen einen interessanten Effekt, der auch für technische Anwendungen sehr wichtig ist, nämlich den piezoelektrischen Effekt. Dieser wird beispielsweise in elektrischen Feuerzeugen genutzt: Durch schnelle mechanische Verformung wird eine hohe elektrische Spannung erzeugt, die zu einem Zündfunken führt. Auch bei einem Schwingquarz in Quarzuhren wird der piezoelektrische Effekt genutzt. Da es nicht viele einphasige multiferroische Systeme bei Raumtemperatur gibt, versucht man vergleichbare Eigenschaften in Kompositen aus ferroma-



(1) a) Schematische Darstellung der Cobaltferrit (CoFe_2O_4 : CFO)-Nanosäulen in der Bariumtitanat (BaTiO_3 : BTO)-Matrix auf einem Strontiumtitanat (SrTiO_3 : STO)-Substrat. b) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Aufsicht auf die CFO-Nanosäulen.

Quelle: Carolin Schmitz-Antoniak, Detlef Schmitz, Pavel Borisov, Frank M. F. de Groot, Sven Stienen, Anne Warland, Bernhard Krumme, Ralf Feyerherm, Esther Dudzik, Wolfgang Kleemann and Heiko Wende, Nature Communications 4, Article number: 2051 (2013)

gnetischen oder ferrimagnetischen Nanostrukturen in einer ferroelektrischen Matrix zu erzeugen. Wir haben aktuell eine Hybridstruktur untersucht, bei der ferrimagnetische Cobaltferrit (CoFe_2O_4)-Nanosäulen in eine piezoelektrische Bariumtitanat (BaTiO_3)-Matrix eingebettet sind (Abb. 1). Diese Nanostrukturen wurden dadurch hergestellt, dass mit einem Laser auf Probenplättchen geschossen wird, und sich das abgelöste Material auf der zu untersuchenden Struktur ablagert. Die Natur selbst hilft uns bei der Herstellung dieses Komposits, da durch Selbstorganisation die Cobaltferrit-Nanosäulen mit Kantenlängen in der Ebene von etwa 70 nm (Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme in Abb. 1) und einer Säulenlänge von ungefähr 400 nm recht regelmäßig verteilt in der Matrix aufwachsen.

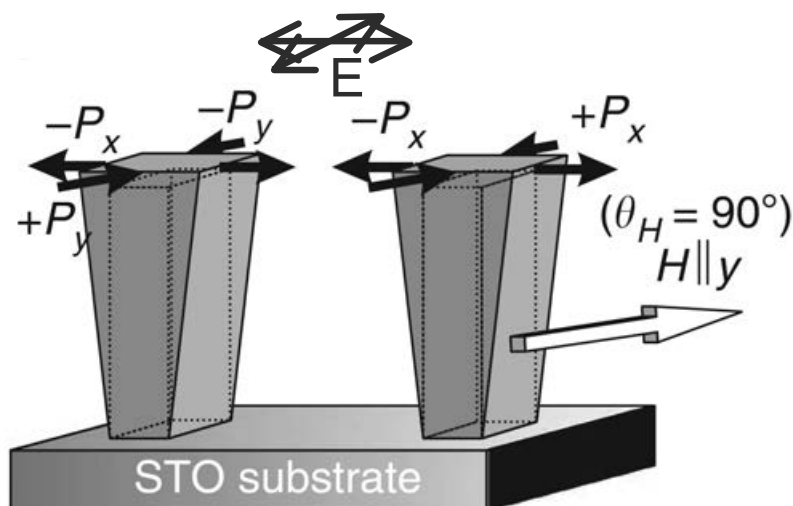
Die interessante Frage ist nun, wie die ferrimagnetischen Nanosäulen mit der piezoelektrischen Matrix wechselwirken? Um das herauszufinden, untersuchten wir an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin die Röntgenabsorptionsspektren der Probe speziell an den Absorptionskanten von Titan in der Bariumtitanat-Matrix. Die Wahl von Titan hat den folgenden Grund: Die Ti^{4+} -Ionen führen aufgrund ihrer Verschiebung aus ihren hochsymmetrischen Positionen im Bariumtitanat zu den piezoelektrischen Eigenschaf-

ten. Damit liefert die Abhängigkeit der Röntgenabsorptionsspektren von der Richtung des elektrischen Feldes der Röntgenphotonen an den Titan-Absorptionskanten eine lokale Information über die elektrische Polarisierung im Bariumtitanat. Um eine magnetoelektrische Kopplung der Nanosäulen an die Matrix nachzuweisen, haben wir ein starkes Magnetfeld von 3 Tesla senkrecht zu den Cobaltferrit-Nanosäulen angelegt. Die Effekte dieses Magnetfelds auf die Nanosäulen sind in Abbildung (2) dargestellt. Das Feld in y-Richtung führt aufgrund von Magnetostriktion in dem Ferrimagneten zu einer Verkürzung der Säulen in dieser Richtung. Diese Magnetostriktionseffekte werden von Jun.-Prof. Björn Kiefer (TU Dortmund) theoretisch studiert. Die genaue theoretische Vorhersage der Effekte dieser Striktion auf die Nanosäulen ist ein aktueller Forschungsgegenstand. Im Experiment finden wir, dass die Säule senkrecht zum angelegten Magnetfeld mit einer Ausdehnung in x- und z-Richtung reagiert. Am Strontiumtitanat-Substrat wird die Nanosäule unten festgehalten (siehe Abb. 2). Das führt zu einer asymmetrischen Verzerrung der Säule. Diese asymmetrische strukturelle Verzerrung überträgt sich auf die Matrix, in der entsprechend eine asymmetrische elektrische Polarisierung erzeugt wird. Wir konnten sie mit unseren

Röntgenabsorptionsmessungen an den Titan-Absorptionskanten nachweisen. Interessanterweise bleibt diese asymmetrische elektrische Polarisation erhalten, wenn das Magnetfeld wieder ausgeschaltet wird. Diese Asymmetrie kann aber wieder eliminiert/gelöscht werden, wenn das Magnetfeld in Richtung der Nanosäulen (also in z-Richtung) angelegt wird. Das ermöglicht ein An- und Ausschalten der Anisotropie der elektrischen Polarisation in dem Komposit, was bisher in diesem System noch nicht beobachtet wurde. Damit könnte dieses Hybridsystem eventuell als zukünftiges Speichermedium genutzt werden. Dazu würde dieses magnetoelektrische Koppelungsprinzip umgekehrt werden: Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung könnte man versuchen, die Magnetisierungsrichtung umzuschalten und so ein Bit zu schreiben. Ein Vorteil wäre, dass dafür kein Stromfluss benötigt werden würde, der zu Verlusten, also Wärme, führen würde. Bis so ein energieeffizientes Speichermedium jedoch zukünftig genutzt werden kann, bedarf es noch zahlreicher Optimierungen bei der Herstellung wohlgeordneter Nanosäulen in der piezoelektrischen Matrix.

Molekulare Spinhybride

Eine weitere Miniaturisierung von magnetischen Einheiten ist durch die Verwendung magnetischer Moleküle möglich. Die Größe der im Folgenden präsentierten Moleküle liegt im Bereich von einem Nanometer ($10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ milliardstel Meter}$). Es gibt unterschiedliche Komplexe von magnetischen Molekülen. Die Untersuchung sogenannter Einzelmolekülmagnete, die bei sehr tiefen Temperaturen im Bereich nur weniger Kelvin oberhalb des absoluten Nullpunkts eine stabile Magnetisierung zeigen, ist ein aktives Forschungsfeld. Wir konnten jedoch zeigen, dass andere Molekülkomplexe, die sich eigentlich paramagnetisch verhalten, also quasi magnetisch „instabil“ sind, durch deren Verwendung in einem



(2) Schematische Darstellung der Verzerrung der CFO-Nanosäulen durch das Anlegen eines Magnetfeldes H senkrecht zu den Nanosäulen. Die dadurch entstehenden elektrischen Polarisationsvektoren $\pm P_{x,y}$ in der BTO-Matrix sind zusätzlich dargestellt.

Quelle: Carolin Schmitz-Antoniak, Detlef Schmitz, Pavel Borisov, Frank M. F. de Groot, Sven Stienen, Anne Warland, Bernhard Krumme, Ralf Feyerherm, Esther Dudzik, Wolfgang Kleemann und Heiko Wende, Nature Communications 4, Article number: 2051 (2013)

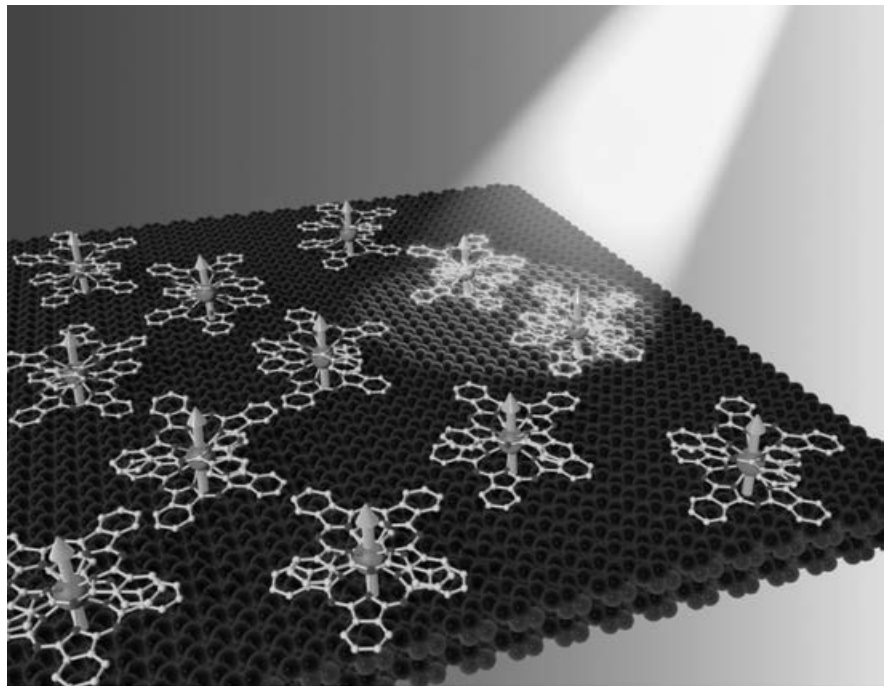
Hybridsystem magnetisch stabilisiert werden können. Beispiele für beide Molekülklassen sollen nun präsentiert werden. Als Einzelmolekülmagnete haben wir Doppeldecker-Moleküle mit einem zentralen Ion der sogenannten Seltenen Erden verwendet. Es handelt sich dabei um Terbium- beziehungsweise Dysprosium-bis-phthalocyaninato (TbPc_2 bzw. DyPc_2)-Moleküle. Eine schematische Darstellung dieser Doppeldecker-Moleküle ist in Abbildung (3) gegeben. Darin ist das Selten-Erd Ion im Zentrum von zwei planaren Ligandenmolekülen umgeben. Um diese Moleküle zu untersuchen, haben wir sie bei sehr niedriger Bedeckung auf Graphit adsorbiert. Das führt zu einer Orientierung der Doppeldecker-Moleküle, da die Moleküle flach liegend auf dem Graphit adsorbieren. Durch diese Ordnung der Moleküle können nun deren magnetische Eigenschaften einfacher untersucht werden. Mit Synchrotronstrahlung haben wir den elementspezifischen Magnetismus von Terbium und Dysprosium in diesen Molekülen analysiert. Wir konnten zeigen, dass diese Moleküle bei sehr tiefen Temperaturen eine magnetische Ordnung ohne ein von außen angelegtes Magnetfeld

aufweisen, nämlich bei 2 K für die TbPc_2 -Moleküle und bei 0.5 K für DyPc_2 -Moleküle. Das ist sehr spannend, da diese Ordnung nicht durch die magnetische Wechselwirkung der Moleküle untereinander zustande kommt, sondern eine Eigenschaft der einzelnen Moleküle selbst ist. Für ein einzelnes Molekül führt die Wechselwirkung der Elektronen von Terbium oder Dysprosium, die für den Magnetismus entscheidend sind, mit den darüber und darunter liegenden Liganden dazu, dass die magnetischen Momente der Seltenen Erden senkrecht zu der Oberfläche orientiert sind, wie es in Abbildung (3) schematisch dargestellt ist. Dieser Orientierung wirken thermische Fluktuationen entgegen. Unterhalb einer bestimmten Temperatur – der sogenannten „blocking“-Temperatur – sind die magnetischen Momente orientiert, also quasi blockiert. Die Wechselwirkung mit dem Substrat führt zu einer deutlichen Absenkung dieser blocking-Temperatur. Wir konnten jedoch durch die Wahl von Graphit als Substrat erreichen, dass diese Absenkung nicht so stark wie beispielsweise bei einem metallischen Substrat ausfällt. Damit war es möglich, für die Terbium-Doppeldecker-Moleküle eine magnetische

Hysteresis-Kurve bei 2 K aufzunehmen. Dieser magnetische Gedächtnis-Effekt, also das Auftreten einer endlichen Magnetisierung ohne ein von außen angelegtes Magnetfeld (verknüpft mit einer magnetischen Hysteresis), ist die Grundvoraussetzung für die Nutzung solcher Systeme als mögliche Speichermedien. Natürlich sind die oben erwähnten Temperaturen weit entfernt von einer Anwendung bei Raumtemperatur (300 K). Es gibt aber völlig andere Konzepte, um mit molekularen Hybridsystemen auch bei Raumtemperatur arbeiten zu können.

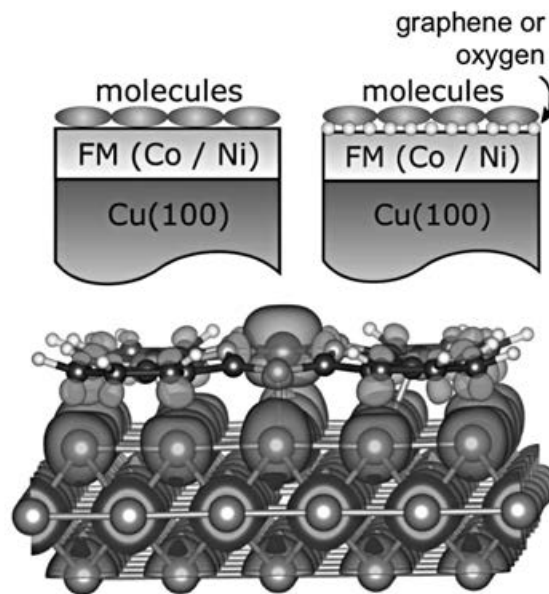
Bei diesen Hybridsystemen haben wir planare magnetische Moleküle mit Eisen als zentralem Atom auf ferromagnetischen Molekülen adsorbiert. Aufgrund magnetischer Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem ferromagnetischen Film können die magnetischen Momente der Eisen-Atome in den Eisen-Phthalocyanin-Molekülen selbst bei Raumtemperatur ohne äußeres Magnetfeld ordnen. Diese Hybridstruktur ist schematisch in Abbildung (4) oben (links) dargestellt. Für diese Systeme kann die Elementspezifität durch die Analyse der Röntgenabsorption an Synchrotronstrahlungsquellen in ihrer ganzen Stärke genutzt werden. So können die magnetischen Eigenschaften der Moleküle separat von denen der ferromagnetischen Substrate analysiert werden. Damit war es möglich, eine magnetische Hysteresis der Moleküle selbst bei Raumtemperatur aufzunehmen. Zusammen mit Arbeitsgruppen in der theoretischen Physik an der Uppsala Universität konnten wir die magnetischen Kopplungsphänomene identifizieren, die für dieses hysteretische Verhalten verantwortlich sind.

Wir finden in Experiment und Theorie eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente in den Molekülen und des darunter liegenden ferromagnetischen Films – also eine ferromagnetische Molekül-Film-Kopplung. Durch genaue Analyse der Rechnungen kann der



(3) Schematische Darstellung von Einzelmolekülmagneten (Terbium- bzw. Dysprosium-„Doppeldecker-Moleküle“) auf Graphit. Die Richtung der magnetischen Momente der Seltenen Erden ist schematisch dargestellt.

Quelle: D. Klar, A. Candini, L. Joly, S. Klyatskaya, B. Krumme, P. Ohresser, J.-P. Kappler, M. Ruben and H. Wende, Dalton Trans. 43, 10686 (2014)



(4) Oben: Schematische Darstellung der molekularen Hybridsysteme zur Nutzung der magnetischen Kopplung planarer Moleküle an ein ferromagnetisches Substrat. Die ferromagnetische Kopplung zwischen Molekül und ferromagnetischem Substrat wird ohne eine Zwischenschicht erreicht (links) wohingegen eine Zwischenschicht aus atomarem Sauerstoff oder Graphen zu einer antiferromagnetischen Kopplung der Moleküle an das Substrat führt (rechts). Unten: Theoretische Berechnung der Magnetisierungsdichte der planaren Eisen-Phthalocyanin Moleküle auf einem Cobalt-Substrat.

Quelle: D. Klar, B. Brena, H. C. Herper, S. Bhandary, C. Weis, B. Krumme, C. Schmitz-Antoniak, B. Sanyal, O. Eriksson, and H. Wende, Oxygen-tuned magnetic coupling of Fe-phthalocyanine molecules to ferromagnetic Co films, Phys. Rev. B 88, 224424 (2013)

magnetische Kopplungsmechanismus identifiziert werden. Es handelt sich um die sogenannte Austauschkopplung, die quantenmechanischen Ursprungs ist. Die Wechselwirkung aufgrund der magnetischen Streufelder des ferromagnetischen Cobalt-Films und der Eisen-Atome in den Molekülen ist dagegen vernachlässigbar. Ein Ergebnis der Rechnungen aus der Theorie ist in Abbildung (4) (unten) dargestellt. Die verschiedenen Graustufen beschreiben die Magnetisierungsdichten in dem Hybridssystem. Interessanterweise zeigt sich, dass es nicht nur eine Wechselwirkung der Eisen-Atome im Zentrum des Moleküls mit den Cobalt-Atomen des Substrats gibt, sondern dass auch die Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome des Moleküls die magnetische Kopplung vermitteln. Da hier das magnetische Moment des Eisen-Atoms über die anderen Atome mit dem Substrat wechselwirkt, spricht man von einer indirekten Kopplung. Die Rechnungen zeigen somit, dass die ferromagnetische Kopplung der Moleküle an das Substrat sowohl durch direkte Kopplung (Eisen-Cobalt) als auch indirekte Kopplung (z. B. Eisen-Stickstoff-Cobalt) verursacht wird.

Für eine mögliche zukünftige technische Nutzung dieser molekularen Hybridssysteme ist es auch wichtig, eine antiparallele Orientierung der magnetischen Momente in den Molekülen zu dem ferromagnetischen Substrat einstellen zu können. Das ist uns gelungen, indem wir eine Schicht aus atomaren Sauerstoff oder Graphen (eine spezielle zweidimensionale atomare Lage aus Kohlenstoff) zwischen Molekül und Substrat eingebracht haben, wie es in Abbildung (4) (oben rechts) gezeigt ist. Auch hier haben wir die Hybridssysteme mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Die Form der Röntgenzirkulardichroismus-Spektren war derjenigen ähnlich, die wir für den Fall ohne Zwischenschichten gemessen haben, aber das Vorzeichen der Signale war entgegengesetzt. Das

bedeutete, dass es uns tatsächlich gelungen war, eine antiparallele Orientierung der molekularen magnetischen Momente zu dem ferromagnetischen Film zu erreichen. Ob diese magnetischen molekularen Hybridssysteme wirklich in der Informationstechnologie eingesetzt werden, wird sich in der Zukunft zeigen. Es gibt Konzepte, die speziellen Eigenschaften der Grenzflächen von magnetischen Molekülen zu ferromagnetischen metallischen Filmen zu nutzen. Die hier dargestellten Ergebnisse liefern die Grundlagen zum Verständnis dieser Grenzflächen.

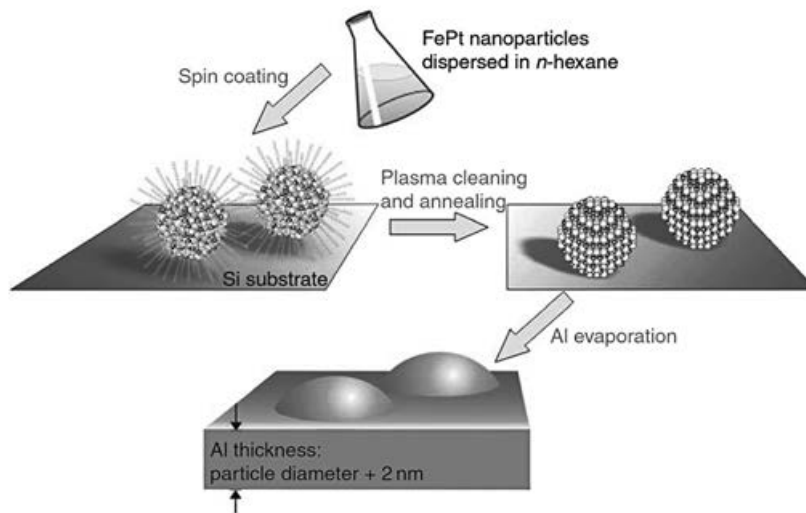
Es gibt jedoch schon jetzt nanoskalige magnetische Hybridssysteme, die aktuell in verschiedenen Technologien ihre Anwendung finden. Dabei werden magnetische Nanopartikel als Bausteine verwendet, was im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

Maßgeschneiderte magnetische Anisotropie in Nanopartikeln

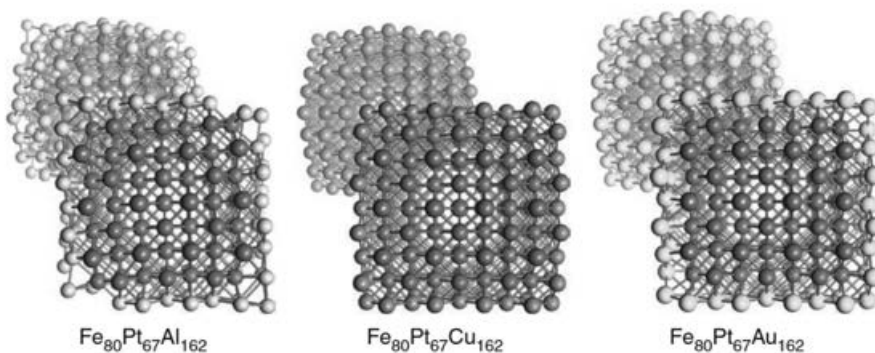
Für die in der Einleitung dargestellten Anwendungen magnetischer Nanopartikel (Datenspeicherung, Kontrastmittel in der Kernspinnresonanztomographie, Hyperthermie zur Tumorbehandlung, in Ferrofluiden in Lautsprechern) werden ganz unterschiedliche magnetische Eigenschaften benötigt. Will man beispielsweise ein Bit über lange Zeit auf einer Festplatte magnetisch speichern, so darf die Magnetisierungsrichtung der Nanostruktur nicht durch thermische Anregungen verändert werden. Ansonsten würde die gespeicherte Information verlorengehen. Eine ganz andere magnetische Eigenschaft wird benötigt, wenn die Partikel für die Hyperthermie-Behandlung von Krebspatient*innen verwendet werden sollen. In diesem Fall müssen sich die Nanopartikel ganz einfach umpolen lassen. Durch die schnelle Ummagnetisierung der Nanomagnete wird Hitze erzeugt, die die Krebszellen lokal zerstört. Die physikalische Größe, die

beschreibt, ob sich die Partikel leicht oder schwer ummagnetisieren lassen, ist die magnetische Anisotropie.

Für die Datenspeicherung ist also eine große magnetische Anisotropie notwendig. Die Bestimmung und die Möglichkeit des Maßschneiderns der magnetischen Anisotropie ist also entscheidend für die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Partikel. Durch die Untersuchung der magnetischen Anisotropie von Eisen-Platin-Partikeln mit unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften konnten wir Regeln zum Maßschneidern aufstellen. Das experimentelle Vorgehen dafür ist in Abbildung (5) dargestellt: Nasschemisch präparierte Eisen-Platin-Partikel mit einer Größe im Bereich weniger Nanometer werden auf einem Silizium-Substrat, das sich sehr schnell dreht, aufgebracht. Dadurch ist es möglich, eine Bedeckung mit den Partikeln von nur einer Lage herzustellen. Ein Zusammenklumpen der Partikel wird dadurch verhindert, dass die Nanopartikel mit organischen Liganden (in Abb. 5 links dargestellt) funktionalisiert wurden. Für die eigentlichen Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Nanopartikeln müssen diese Liganden jedoch wieder entfernt werden. Das gelingt uns durch Behandlung der Partikel mit einem Wasserstoff-Plasma in einer Vakuumapparatur. Detaillierte Untersuchungen zeigen, dass mit diesem Plasma tatsächlich die organischen Liganden und die Oxidschicht entfernt werden können, und die Partikel als isolierte Teilchen auf der Oberfläche zurückbleiben. Heizt man anschließend die Nanopartikel, so bildet sich eine spezielle geometrische Struktur in den Partikeln aus, die aus abwechselnden atomaren Schichten aus Eisen und Platin bestehen, wie es in Abbildung (5) dargestellt ist. Es zeigt sich, dass diese spezielle Struktur mit einer sehr großen magnetischen Anisotropie verbunden ist. Das bedeutet, dass es viel Energie kostet, die Partikel umzumagnetisieren. Diese Partikel würden



(5) Schematische Darstellung der Schritte zur Herstellung von rein metallischen, Sauerstoff- und Liganden-freien Eisen-Platin-Partikeln eingebettet in einer Aluminium-Matrix. Quelle: Carolin Antoniak, Markus E. Gruner, Marina Spasova, Anastasia V. Trunova, Florian M. Römer, Anne Warland, Bernhard Krumme, Kai Fauth, Shouheng Sun, Peter Entel, Michael Farle and Heiko Wende, A guideline for atomistic design and understanding of ultrahard nanomagnets, Nature Communications 2, Article number: 528 (2011)



(6) Berechnete Morphologie von Eisen-Platin-Nanopartikeln, die mit einer atomaren Lage verschiedener Metalle (links: Aluminium, Mitte: Kupfer, rechts: Gold) bedeckt wurden. Im Vordergrund sind die Querschnitte der Partikel gezeigt, und im Hintergrund ist das gesamte Partikel dargestellt.

Quelle: Carolin Antoniak, Markus E. Gruner, Marina Spasova, Anastasia V. Trunova, Florian M. Römer, Anne Warland, Bernhard Krumme, Kai Fauth, Shouheng Sun, Peter Entel, Michael Farle and Heiko Wende, A guideline for atomistic design and understanding of ultrahard nanomagnets, Nature Communications 2, Article number: 528 (2011)

sich somit als Datenspeicher ideal eignen. Wir wollten nun herausfinden, was diese große magnetische Anisotropie bestimmt. Es könnte einerseits die spezielle Struktur sein, die mit dem schichtartigen Aufbau der Partikel zusammenhängt. Andererseits zeichnen sich Nanopartikel durch einen großen Oberflächenanteil aus, der auch einen starken Einfluss auf die magnetische Anisotropie haben kann. Um genauer zu verstehen, was die Anisotropie

bestimmt, haben wir die Partikel mit einer Schicht Aluminium bedeckt, wie es in Abbildung (5) unten dargestellt ist. Die elementspezifischen Untersuchungen zeigen, dass durch diese Bedeckung sowohl das magnetische Moment der Eisen-Atome als auch die magnetische Anisotropie deutlich reduziert werden. Für genauere Untersuchungen dieser Ergebnisse wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Theorie an der Fakultät für Physik Rechnungen

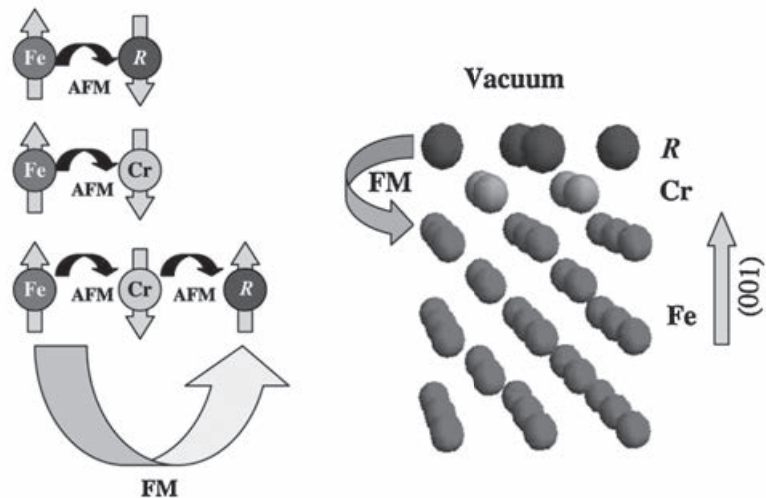
mittels Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Diese Rechnungen beschreiben sowohl die Reduktion der magnetischen Momente der Eisenatome als auch die Verkleinerung der magnetischen Anisotropie. Ein Vorteil der Rechnungen ist, dass die magnetischen Eigenschaften jedes einzelnen Atoms in dem Nanopartikel bestimmt werden können.

Es zeigt sich interessanterweise, dass die Struktur der Nanopartikel durch die Bedeckung mit Aluminium stark verändert wird, was in Abbildung (6) dargestellt ist. Die Rechnungen zeigen auch, dass diese strukturellen Veränderungen mit den dramatischen Modifikationen der magnetischen Eigenschaften einhergehen. Die Veränderungen in diesem System sind also durch Modifikation sowohl der Oberfläche als auch der inneren Struktur der Partikel verursacht. Anders verhält es sich für die Bedeckung mit Kupfer oder Gold. Wie in Abbildung (6) zu sehen ist, wird die Struktur der Partikel durch die Bedeckung mit diesen Metallen nicht so stark verändert. Die Rechnungen zeigen insgesamt, dass Partikel mit einer großen magnetischen Anisotropie und großen magnetischen Momenten hergestellt werden können, wenn diese Partikel in Gold eingebettet werden. Wie oben schon erläutert, stellt die Bedeckung mit Aluminium das andere Extrem dar: Es wird dort eine deutlich reduzierte magnetische Anisotropie und ein kleines magnetisches Moment gefunden. Die Bedeckung mit Kupfer liefert magnetische Eigenschaften zwischen diesen beiden Extremen. In Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung können so die gewünschten magnetischen Eigenschaften eingestellt werden.

Ultradünne gekoppelte Schichtsysteme

Oft denkt man bei dem Begriff der nanoskaligen Systeme an Nanopartikel, wie sie in dem vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurden.

Aber auch nanoskalige Schichtsysteme spielen in der Anwendung eine wichtige Rolle. Beispielsweise ist die dramatische Erhöhung der Speicherdichte von magnetischen Festplatten auf spezielle magnetische Kopplungsphänomene in Schichtsystemen zurückzuführen. Damit war es in den letzten Jahrzehnten möglich, die Größe der Festplatten sogar bei höherer Speicherkapazität deutlich zu reduzieren. In den Schreib-Köpfen in magnetischen Festplatten werden Schichten mit großen magnetischen Momenten benötigt. Bisher werden dafür bestimmte Eisen-Cobalt Legierungen verwendet. Wir haben eine andere Materialkombination untersucht, die von unseren Kooperationspartnern in der theoretischen Physik an der Uppsala University in Schweden vorgeschlagen wurde. Dazu haben wir Elemente der Seltenen Erden (hier Lanthanoide) verwendet. Diese zeichnen sich durch hohe lokale magnetische Momente aus. Leider haben alle diese Elemente als Festkörper magnetische Ordnungstemperaturen (Curie-Temperaturen), die unterhalb der Raumtemperatur liegen. Um die hohen magnetischen Momente bei Raumtemperatur nutzen zu können, müssen diese Ordnungstemperaturen also deutlich erhöht werden. Das ist möglich, wenn das Metall der Seltenen Erden in Kontakt mit einem Magneten mit hoher Ordnungstemperatur wie zum Beispiel Eisen gebracht wird. Bringt man jedoch das Seltene Erdmetall wie Gadolinium direkt auf Eisen-Schichten auf, so koppeln die magnetischen Momente der beiden Elemente antiparallel, also antiferromagnetisch (AFM), wie es in Abbildung (7) links oben gezeigt ist. Es war die Idee unserer Kooperationspartner in der Theorie in Uppsala, eine Zwischenschicht aus Chrom zwischen dem Seltene Erden-Metall und der Eisen-schicht einzubringen. Man erwartet sowohl eine antiferromagnetische Kopplung der Momente zwischen Eisen und der Chromschicht als auch eine antiferromagnetische Kopplung zwischen Gadolinium und Chrom



(7) Links: schematische Darstellung der magnetischen Wechselwirkungen zwischen dem Seltene Erden Metall (R) und den Übergangsmetallen Eisen und Chrom. Rechts: Struktur der entsprechenden Schichtsysteme.

Quelle: Biplab Sanyal, Carolin Antoniak, Till Burkert, Bernhard Krumme, Anne Warland, Frank Stromberg, Christian Praetorius, Kai Fauth, Heiko Wende, and Olle Eriksson, Forcing Ferromagnetic Coupling Between Rare-Earth-Metal and 3d Ferromagnetic Films, Phys. Rev. Lett. 104, 156402 (2010)

(Abb. 7, links, Mitte und unten). Diese zweifache antiferromagnetische Kopplung führt letztendlich zu einer parallelen also ferromagnetischen (FM) Kopplung zwischen Eisen und Gadolinium. Wir haben solche Schichtstrukturen präpariert und an der Synchrotronstrahlungsquelle in Berlin untersucht. Da es technisch sehr schwierig ist, eine einzelne atomare Lage Chrom zwischen den Eisen- und Gadoliniumschichten zu präparieren, haben wir fünf atomare Lagen Chrom als Zwischenschicht eingebracht. Das ist möglich, da Chrom ein lagenweiser Antiferromagnet ist. Dadurch ist es möglich, dieselben Kopplungsphänomene, wie in Abbildung (7) dargestellt, zu verwirklichen. Durch unsere element-spezifischen Messungen konnten wir zeigen, dass die theoretisch für dieses spezielle System vorhergesagte ferromagnetische Kopplung tatsächlich zwischen Eisen und Gadolinium realisierbar ist. Auch war es möglich, durch diese Kopplung die Ordnungstemperatur an der Grenzfläche zu erhöhen. Dass diese Ergebnisse nicht nur wichtig für die Grundlagenforschung sind, zeigte das Interesse der Firma Seagate Technology, die magnetische Festplatten herstellt, an

unseren publizierten Forschungsergebnissen zu diesem Thema. Der daraufhin entstandene Kontakt zu Mitarbeiter*innen von Seagate Technology führte letztlich dazu, dass wir gemeinsam mit unseren Kooperationspartnern an der Uppsala University das durch die EU geförderte Projekt „NU-MATHIMO: New Materials for High Moment Poles and Shields“ (<http://www.nu-mathimo.eu>) zusammen mit der Firma Seagate Technology durchführen konnten. Im Rahmen dieses Projekts wird unter anderem getestet, ob das oben dargestellte Konzept der magnetischen Kopplung in Gadolinium/Chrom/Eisen-Schichten in industriellem Maßstab genutzt werden kann. Dazu werden Mitarbeiter*innen der Universitäten Duisburg-Essen und Uppsala und der Firma Seagate Technology ausgetauscht, um ihr Wissen an den jeweilig anderen Standorten einzubringen. Dieses Beispiel zeigt, wie internationale Grundlagenforschung und industrielle Anwendung im Bereich der nanoskaligen magnetischen Hybridsysteme Hand in Hand gehen und sich gegenseitig ergänzen. Mehrere Mitarbeiter*innen der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen nutzen

diese Kooperation mit der Firma Seagate Technology schon, um im Firmensitz in Nordirland sowohl die industrielle Forschung und Entwicklung als auch die Herstellung magnetischer Festplatten in industriellem Maßstab kennenzulernen. Dieser Austausch ist sicherlich auch ein wichtiger Aspekt der Ausbildung von Studierenden und jungen Nachwuchswissenschaftler*innen. Diese Kooperation führte dazu, dass mehrere Mitarbeiter*innen der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen schon eine neue Arbeitsstelle in Nordirland bei Seagate Technology gefunden haben.

Summary

Nanoscale magnetic hybrid systems exhibit new fascinating properties which pave the way to new applications: ranging from new data storage concepts and magnetically-controlled shock absorbers in cars to hypothermia cancer treatment. In this article some examples are given of the ways in which these magnetic hybrid systems can be constructed by combination of different building blocks such as magnetic molecules, nanoparticles and ultrathin films. To resolve the interesting magnetic interactions, element-specific measurements are carried out by X-ray absorption spectroscopy at large-scale facilities, namely synchrotron radiation sources. These provide an insight into the magnetic behavior of the individual components of the hybrid systems. As the local atomic properties are determined by these experimental techniques, the results can be easily compared to ab initio calculations using density functional theory. Thus, theory-based predictions on the specific magnetic interactions within the hybrid systems can be directly tested in the experiment. Therefore, experiment and theory nicely complement each other. This is discussed here, e.g.

for the tailoring of the magnetic coupling of rare earth and transition metal layers in gadolinium/chromium/iron layered structures. The parallel coupling of the gadolinium and the iron magnetic moments reveal the potential of new magnets high in moments for magnetic data storage devices. Furthermore, the modification of the magnetic anisotropy of magnetic iron-platinum nanoparticles embedded in a metallic film is analyzed. The interplay between experiment and theory enabled the establishment of design rules for the synthesis of nanoparticles with properties required for the individual applications. In addition, the coupling of magnetic molecules to thin ferromagnetic films is presented. This coupling leads to the ordering of the magnetic moments in the molecule even at room temperature with a magnetic memory effect (magnetic hysteresis). As an example of the interplay of a piezoelectric system with a ferrimagnetic material, a multiferroic nanocomposite is investigated that consists of magnetic nano columns embedded in a piezoelectric surrounding. The element-specific measurements demonstrate that a magneto-electric coupling can indeed be determined for this composite. This may be the starting point for new data storage concepts.

Danksagung

Die hier dargestellten Arbeiten sind abgesehen von der im Text präsentierten Zusammenarbeit in der UARuhr in einer Vielzahl von Kooperationen entstanden. Die beteiligten Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler sind in den unten stehenden Publikationen genannt. Im Besonderen möchte ich PD Dr. Carolin Schmitz-Antoniak (ehemals Fakultät für Physik, Universität Duisburg-Essen jetzt FZ Jülich), PD Dr. Markus E. Gruner (Fakultät für Physik, Universität Duisburg-Essen), Dr. David Klar (ehemals Fakultät für Physik, Universität Duisburg-Essen jetzt Seagate Technology, Nordirland) und Dr. Biplab Sanyal (Department of Physics and Astronomy, Uppsala University) danken, da sie maßgeblich die hier dargestellte Forschung vorangetrieben haben.

Anmerkungen/Literatur

- Carolin Schmitz-Antoniak, Detlef Schmitz, Pavel Borisov, Frank M. F. de Groot, Sven Stienen, Anne Warland, Bernhard Krumme, Ralf Feyerherm, Esther Dudzik, Wolfgang Kleemann and Heiko Wende, Electric in-plane polarization in multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ nanocomposite tuned by magnetic fields, *Nature Communications* 4, Article number: 2051 (2013).
- D. Klar, A. Candini, L. Joly, S. Klyatskaya, B. Krumme, P. Ohresser, J.-P. Kappler, M. Ruben and H. Wende, Hysteretic behaviour in a vacuum deposited submonolayer of single ion magnets, *Dalton Trans.* 43, 10686 (2014).
- D. Klar, B. Brena, H. C. Herper, S. Bhandary, C. Weis, B. Krumme, C. Schmitz-Antoniak, B. Sanyal, O. Eriksson, and H. Wende, Oxygen-tuned magnetic coupling of Fe-phthalocyanine molecules to ferromagnetic Co films, *Phys. Rev. B* 88, 224424 (2013).
- A. Candini, V. Bellini, D. Klar, V. Corradini, R. Biagi, V. De Renzi, K. Kummer, N. B. Brookes, U. del Pennio, H. Wende and M. Affronte, Ferromagnetic Exchange Coupling between Fe Phthalocyanine and Ni(111) Surface Mediated by the Extended States of Graphene, *J. Phys. Chem. C* 118 (31), 17670-17676 (2014).
- Carolin Antoniak, Markus E. Gruner, Marina Spasova, Anastasia V. Trunova, Florian M. Römer, Anne Warland, Bernhard Krumme, Kai Fauth, Shouheng Sun, Peter Entel, Michael Farle and Heiko Wende, A guideline for atomistic design and understanding of ultrahard nanomagnets, *Nature Communications* 2, Article number: 528 (2011).
- Biplab Sanyal, Carolin Antoniak, Till Burkert, Bernhard Krumme, Anne Warland, Frank Stromberg, Christian Praetorius, Kai Fauth, Heiko Wende, and Olle Eriksson, Forcing Ferromagnetic Coupling Between Rare-Earth-Metal and 3d Ferromagnetic Films, *Phys. Rev. Lett.* 104, 156402 (2010).

Der Autor

Heiko Wende studierte Physik an der Freien Universität Berlin. Sein Studium wurde durch ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes unterstützt. Seine Promotion schloss er 1999 mit Arbeiten an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY ab. Schon während der Promotion und der anschließenden Habilitation an der Freien Universität Berlin erfolgten verschiedene Forschungsaufenthalte am Brookhaven National Laboratory (Long Island, USA) in Zusammenarbeit mit Prof. Y.U. Idzerda und an der University of Washington (Seattle, USA) in Zusammenarbeit mit Prof. J.J. Rehr. Im Rahmen eines Heisenberg-Stipendiums der DFG arbeitete er in der Arbeitsgruppe von Prof. O. Eriksson an der Uppsala University (Schweden). Den Ruf an die Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen nahm er 2007 an. Heiko Wende ist Mitglied des Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE) und

seit 2014 im Vorstand von CENIDE sowie momentan stellvertretender Direktor. Er leitete verschiedene Projekte in Sonderforschungsbereichen wie dem SFB 290 „Metallische dünne Filme: Struktur, Magnetismus und elektronische Eigenschaften“ und dem SFB 658 „Elementarprozesse in molekularen Schaltern“ in Berlin, und an der Universität Duisburg-Essen dem SFB 491 „Magnetische Heteroschichten: Spinstruktur und Spintransport“ und dem SFB 445 „Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“. Er ist Projektleiter in dem neu eingerichteten SFB 1242 „Nichtgleichgewichtsdynamik kondensierter Materie in der Zeitdomäne“. Seine Forschungsinteressen umfassen magnetische Hybridsysteme die er mit elementspezifischen Methoden wie der Röntgenabsorptionsspektroskopie an Synchrotronstrahlungsquellen und der Mössbauerspektroskopie untersucht. Er arbeitet eng mit Arbeitsgruppen in der Theorie zusammen, die mittels Dichtefunktionaltheorie elektronische und geometrische Strukturen von Hybridsystemen bestimmen.



Durch die in diesem Artikel vorgestellte kombinierte Betrachtungsmethode lassen sich flankiert durch die Oberflächenanalyse alle Orte einer (Reibungs-)Kontaktfläche finden, bei denen entweder aufgrund der Topographie oder der Mikrostruktur Bereiche auftreten, an denen mit Verschleiß zu rechnen ist. Dies würde sofort eine gezielte Optimierung durch werkstoff- und fertigungstechnische Maßnahmen ermöglichen.

Gegen den Verschleiß

Einfluss der spanenden Oberflächenkonditionierung auf die lokale dissipierte Reibleistung hochbelasteter Funktionsflächen

Von Daniel Stickel, Alfons Fischer, Sebastian Goeke, Dirk Biermann, Karina Geenen und Werner Theisen

Bauteile im Maschinen-, Anlagen- und Automobilbau, die einer tribologischen (Reibung und Verschleiß) Belastung unterliegen, werden aufgrund der immer weitergehenden Möglichkeiten zum Leichtbau und zur Energieeinsparung zunehmend nicht mehr unter einer vollständigen Trennung der Festkörperoberflächen unter Flüssigkeitsschmierung betrieben. Die Oberflächen der Festkörper zum Beispiel von wälzenden oder gleitenden Lagerungen laufen teilweise bis überwiegend unter Grenz- oder Mischreibungsbedingungen. Dabei berühren sich die Rauheitsspitzen der technischen Oberflächen unter hohen Relativgeschwindigkeiten und Kontaktlasten, was neben der

mechanischen auch zu einer hohen thermischen Beanspruchung führt. Letztendlich ist die Konsequenz, dass diese Bedingungen, die typischerweise nur in einer Einlaufphase oder bei An- und Abschaltvorgängen von solchen sogenannten tribologischen Systemen vorkommen, über der gesamten Lebensdauer auftreten. Für die Schmierung bedeutet es, dass nicht die Viskosität – als die Tragfähigkeit – des Schmierstoffs ausschlaggebend ist, sondern seine chemischen Reaktionen mit den Oberflächen im Kontakt. Der dabei gegebenenfalls auftretende Verschleißabtrag ist unerwünscht und muss trotz hoher Belastung minimiert werden. Für technische Systeme, von denen eine hohe Lebensdauer erwartet

wird, sind Maßnahmen erforderlich, die sich von der Konstruktion und Auslegung über die Werkstoffauswahl und die Fertigung erstrecken und aufeinander abgestimmt werden müssen, um den linearen Abtrag deutlich unter den Wert von 10 nm/h zu senken. In diesem Fall spricht man von sogenannten „ultra-mildem“ Verschleiß (siehe Kasten). Die Grundlagen hierfür wurden nachweislich schon vor tausenden von Jahren empirisch gelegt und seitdem durch kontinuierliche wissenschaftliche Arbeiten vertieft und immer besser verstanden [1]. So ist die tribologische Forschung heute ein Gebiet, das durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Ingenieur*innen,

Werkstoffwissenschaftler*innen, Fertigungstechniker*innen, Physiker*innen, Chemiker*innen und Mediziner*innen auf allen Ebenen zwischen Nano-, Mikro- und Millimetern versucht, durch Experimente und begleitende Simulationsrechnungen die Vorgänge in der Kontaktfläche zwischen technischen Festkörpern besser zu verstehen, um die Lebensdauer von zum Beispiel Maschinen, Automobilen, Werkzeugen und Implantaten stetig zu verbessern.

Der Begriff „ultra-milder Verschleiß“ ist aus dem Englischen übersetzt. Man hat ca. ab 1965 nur „mild-“ (schwach) und „severe-wear“ (schwerwiegend) unterschieden und dies von der Verschleißrate und den Hauptverschleißmechanismen abhängig gemacht. Ein weiteres Kriterium war, ob der Kontakt gemäß dem damaligen Stand der Kontaktmechanik überwiegend plastischer oder überwiegend elastischer Natur ist. Für sehr kleine Verschleißraten unterhalb von 3 bis 10 nm/h wurde ca. um die Jahrtausendwende ingenieurseitig der Begriff „ultra-mild wear“ hinzugefügt.

Es ist offensichtlich und schon seit den 1930er Jahren bekannt, dass bei diesen Anwendungen

den technischen Oberflächen der Kontaktpartner in Bezug auf Struktur, chemischen Aufbau und der Stützwirkung des darunterliegenden Werkstoffs eine besondere Bedeutung zukommen [2,3]. Bei technischen Oberflächen, die in der Regel durch eine Reihe von Prozessen im Rahmen der Fertigungskette bearbeitet werden, ist insbesondere der letzte Fertigungsschritt entscheidend für die Beschaffenheit der im tribologischen Kontakt belasteten Oberflächentopographie und -randzone. Das Problem der wissenschaftlichen Auseinandersetzung liegt darin, dass nicht alle elementaren Vorgänge bei Reibung und Verschleiß technischer Oberflächen bei extrem kleinen Verschleißraten untersucht und verstanden sind. Zum einen gab es bis vor kurzem nicht die Analysemethoden, um die kleinen aktivierten Volumina von wenigen Nanometern zu analysieren, zum anderen waren diese nur in sehr reinen Umgebungen und bei hochreinen – also nicht-technischen Werkstoffen – einsetzbar. In den letzten zehn Jahren ist aber auf der Basis von Computersimulation und Laborexperimenten seit den späten 1980ern [4–7] der Nachweis erbracht worden, dass die hochreine Nanowissenschaft mit der hochkontaminierten technischen Wissenschaft verschmolzen werden müsste. So

entstand zunächst eine sogenannte Nanotribologie in der Physik und Chemie, die sich mehr und mehr der technischen Welt öffnete und damit dieser die Methoden zur Verfügung stellen konnte, sich den sehr kleinen aktivierten Volumina, die eine Lebensdauer bestimmen, von ihrer Makrowelt her zu nähern und dieses zusammenzuführen [8,9].

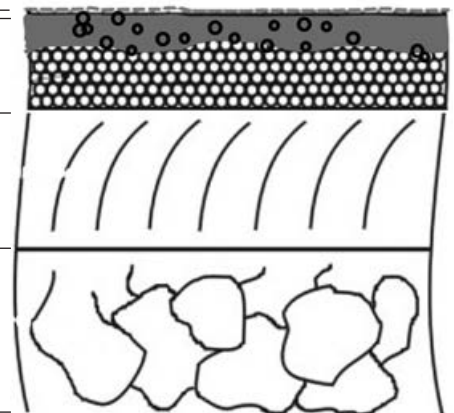
Ein gemeinsames Forschungsprojekt der Autoren setzt genau hier an. Zunächst wurde aus der Vielzahl der möglichen Fertigungsprozesse insbesondere die der Endbearbeitung wie Honen, Schleifen und Polieren ausgewählt. Diese wurden hinsichtlich ihrer Eignung analysiert, möglichst effizient eine Oberflächentopographie zu erzielen, die das tribologische Verhalten – also geringe Reibung bei ultra-mildem Verschleiß – von gehärteten Stahl/Stahl und Gusseisen/Stahl-Paarungen unter Grenz- und Mischreibung günstig beeinflusst. Vorangegangene Untersuchungen mit weicheren Stählen hatten gezeigt, dass sich bei trockenem und grenzgeschmiertem ultra-mildem Gleitverschleiß unter stabilen Bedingungen eine Grenzschicht über wenige μm unterhalb den Kontaktflächen bildet, die im Wesentlichen aus zwei Zonen besteht: dem Dehnungsgradienten und dem sogenannten Tribomaterial (Abb. 1) [10–12].

Adsorbierte Atome/Moleküle des Umgebungsmediums und Zwischenstoffs

Tribomaterial: Mechanisch-gemischter Verbundwerkstoff aus tribochemischen Reaktionsprodukten, massiv-scherverformten nanoskopischen Kristallen des Grundwerkstoffs und Verschleißpartikeln

Dehnungsgradient: Zur Oberfläche zunehmende Dehnungsakkumulation im Grundwerkstoff durch zyklisches Kriechen

Mikrokristalliner Grundwerkstoff mit Restverformungen aus der Fertigung



(1) Grundsätzlicher Aufbau einer tribologisch beanspruchten Randzone technischer Werkstoffe.

Quelle: nach G. Schmaltz, Technische Oberflächenkunde; Feingestalt und Eigenschaften von Grenzflächen technischer Körper, insbesondere der Maschinenteile, J. Springer, Berlin, Germany, 1936 mit wesentlichen Erweiterungen durch R. Büscher, Gefügeumwandlung und Partikelbildung in künstlichen Metall/Metall-Hüftgelenken., Dissertation, University Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, s.a. Fortschr Ber VDI Z, 17(256) VDI Verlag, Düsseldorf, Germany, 2005.

Das Tribomaterial bildet sich dabei nicht über „Tribooxidation“, einem bereits seit den 1930ern bekannten und später insbesondere durch die NASA gut untersuchten Untermechanismus der „tribochemischen Reaktionen“ [13], sondern über einen neu definierten Untermechanismus; dem „mechanischen Mischen – mechanical mixing“, bei dem ein neuer Verbundwerkstoff durch eine massive Scherverformung „severe plastic deformation“ erzeugt wird [4]. Gegenüber den Erkenntnissen von 1936 [2] konnte somit durch jahrzehntlange, kontinuierliche, interdisziplinäre, experimentelle und theoretische Forschung letztendlich erst nach der Jahrtausendwende das Verständnis zur Entstehung und kontinuierlichen Neubildung des Tribomaterials [4,14–16] sowie zur Natur des Dehnungsgradienten wesentlich erweitert werden [17,18]. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sich diese zwei Zonen sowohl nach der Fertigung als auch nach tribologischen Beanspruchungen nachweisen lassen. Es handelt sich aber in beiden Fällen um insbesondere bezüglich der Zeiträume und der Verformungszustände gänzlich unterschiedliche Vorgänge, die nur bei grober Analyse ähnlich erscheinen. Die exakte Trennung der dahinterliegenden,

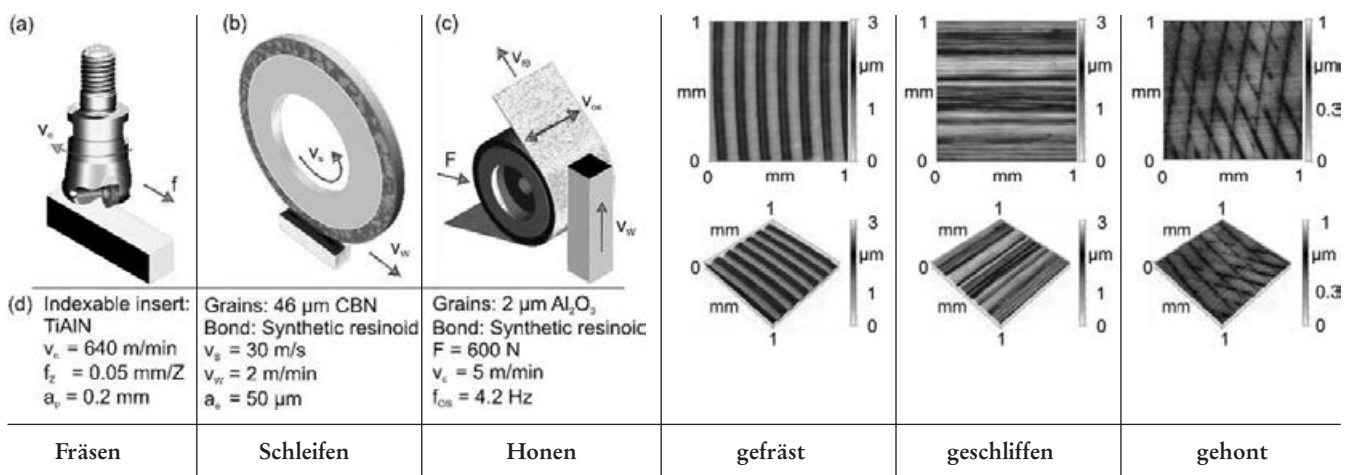
elementaren Vorgänge ist Bestandteil laufender Grundlagenforschung und wird hier nicht weiter betrachtet. Dieser Beitrag konzentriert sich auf den Einfluss des Fertigungsergebnisses nach Fräsen, Honen, Schleifen und – als Laboroberfläche – nach dem Polieren auf das tribologische Verhalten der oben angegebenen technischen Werkstoffe, wie sie üblicherweise in Lagerungen oder Ventiltrieben zu finden sind.

Technische Fertigungsverfahren und deren Oberflächen

Endbearbeitungsprozesse wie das Schleifen oder Honen werden genutzt, um die Oberflächenrauheit der Lager- und Gleitflächen zu reduzieren. Durch Schleifen wird die aus der Vorbearbeitung resultierende Oberfläche vollständig abgetragen und eine neue Struktur mit einer ebenen Oberflächentopographie erzeugt. Typischerweise zeichnen sich geschliffene Oberflächenstrukturen durch stochastisch verteilte Profilspitzen und -riefen geringer Höhe bzw. Tiefe aus. Durch das Honen wird eine Kreuzschliffstruktur generiert, die sich ebenfalls durch eine geringere Rauheit, im Vergleich zum Schleifen insbesondere durch eine geringe Profilspitzenhöhe und eine variabel einstellbare Riefentiefe

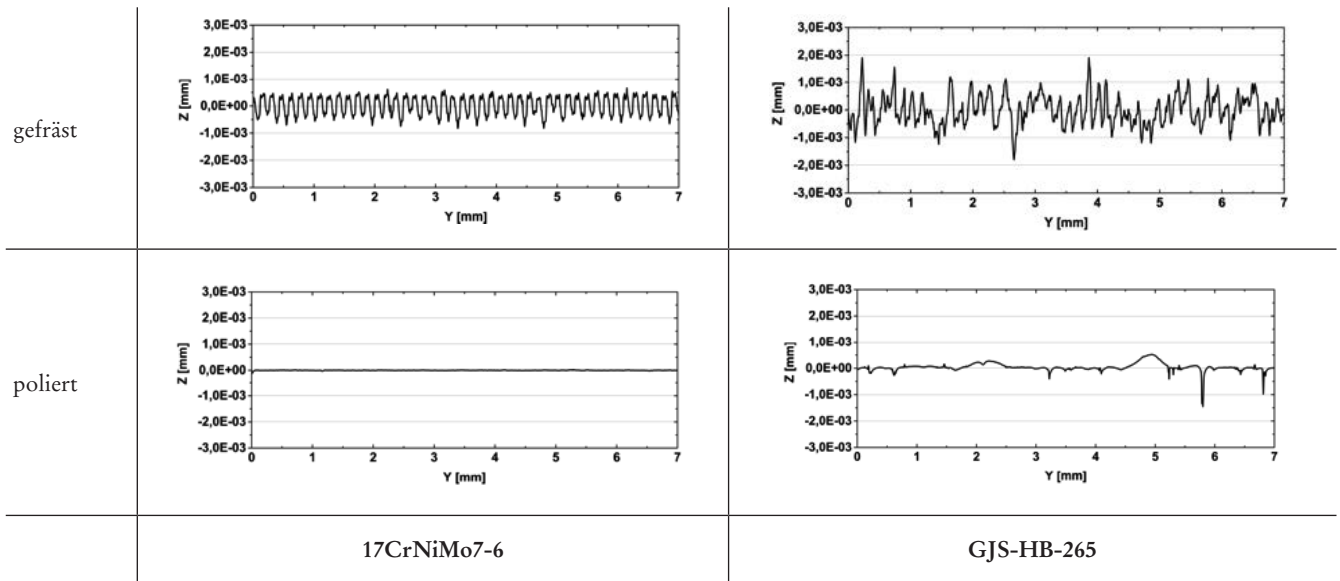
auszeichnet. Eine Oberflächentopographie mit ausgeprägten Profilspitzen gilt aufgrund des Verschleißes der Spitzen als ungeeignet für einen schnellen Einlauf unter Grenz- und Mischreibungsbedingungen. Ein hoher Materialanteil in geringen Profiltiefen hingegen reduziert die spezifische Flächenpressung aufgrund der erhöhten Auflagefläche. In Kombination mit vereinzelt Profiliriefen, die als Ölrückhaltevolumen fungieren, ergibt sich eine Plateaustruktur. Dieses Prinzip wird bei Zylinderlaufbahnen von Verbrennungsmotoren in der Serienfertigung seit 1923 angewendet. Abbildung (2) veranschaulicht die für diese Untersuchungen eingesetzten Fertigungsverfahren und Topographien.

Die polierten Oberflächen wurden mit einer üblichen Laborpoliermaschine hergestellt. Um den Einfluss des Werkstoffes ebenfalls analysieren zu können, wurden sowohl der Einsatzstahl 17CrNiMo7-6 als auch das Gusseisen GJS-HB-265 im randschichtgehärteten Zustand (Härte 700 HV1 bis 1 mm tief) untersucht. Aufgrund der Graphitsphärolite im Gusseisen erscheinen diese Oberflächen bei gleichen Fertigungsparametern immer etwas rauer als die des Stahls, wie die Abbildung (3) anhand von beispielhaften Profilschnitten der



(2) Schematische Darstellung und Parameter der eingesetzten spanenden Fertigungsverfahren und der damit erzeugten Oberflächentopographien.

Quelle: S. Goeke, D. Biermann, D. Stickle, P. Stemmer, A. Fischer, K. Geenen, S. Huth, W. Theisen, Enhancing the Surface Integrity of Tribologically Stressed Contacting Surfaces by an Adjusted Surface Topography, Procedia CIRP, 13 (2014) 214-218.



(3) Profilschnitte der gefrästen und polierten Oberflächen.

Quelle: D. Stickel, A. Fischer, The influence of topography on the specific dissipated friction power in ultra-mild sliding wear: Experiment and simulation, Tribology International, 91 (2015) 48-59.

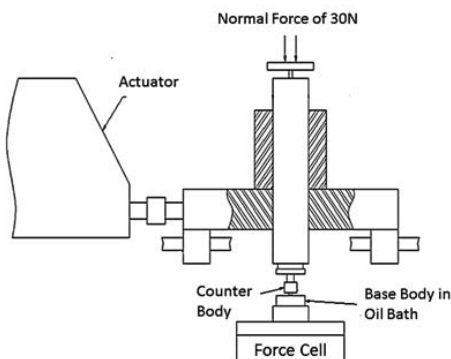
gefrästen und der polierten Oberflächen zeigt. Wie später noch dargestellt wird, führt dies zu einem vollkommen unterschiedlichen tribologischen Verhalten, das mit der Topographie alleine nicht – und schon gar nicht mit genormten Rauheitskennwerten – erklärt werden kann.

Das tribologische System (Tribosystem)

Für die Messung und Analyse des tribologischen Verhaltens war es wichtig, einen Laborversuch aufzubauen, der sich an mögliche Anwendungen orientiert, da Reibung und

Verschleiß Systemeigenschaften sind und keine Werkstoffeigenschaften wie etwa eine Zugfestigkeit oder Bruchdehnung. Das bedeutet, dass neben den Werkstoffen und Oberflächen, der Zwischenstoff, das Umgebungsmedium und die tribologische Beanspruchung so abgestimmt werden müssen, dass die eigenschaftsbestimmenden Hauptverschleißmechanismen, die dazugehörigen charakteristischen Untermechanismen und die entsprechende Verschleißrate ähnlich sein müssen. Die vielfach eingesetzten und zum Teil genormten Laborversuche machen hier vielfach keinen Sinn, da sie – im Wesentlichen mit dem

Ziel kurzer Versuchszeiten – viel zu große Verschleißraten und damit andere Verschleißmechanismen erzeugen als in der Praxis für die angestrebten, langen Lebensdauern relevant wären. Aus diesem Grund musste ein Tribometer komplett neu aufgebaut und auf die obigen Kriterien hin überprüft werden. Dies führte zu einem Tribosystem auf der Basis Stift/Scheibe [20], bei dem ein Stift mit polierter, konkaver Oberfläche bei konstanter Geschwindigkeit reversierend über die Prüftopographien geführt wird (Abb./Tab. 4). Alle Kräfte werden dabei kontinuierlich gemessen und die Topographien sowie der Abtrag



Paarung	Stahl/Stahl	Gusseisen/Stahl
Grundkörper	17CrNiMo7-6	GJS-HB-265
Gegenkörper	17CrNiMo7-6	100Cr6
Zwischenstoff	Gear Oil	Motor Oil
Umgebungsmedium	Laborluft	Laborluft
Normalkraft	30 N	
Relativgeschwindigkeit	0.06 m/s	
Temperatur	RT	80°C
Beanspruchungsdauer	2.000.000 Zyklen (ca. 111 h)	

(4) Struktur des Labortribosystems und der Beanspruchungskollektive.

Quelle (4-6): D. Stickel, The Influence of Surface Finish on the Localized Dissipation of Frictional Power at Ultra-Mild Wear. PhD-Thesis, Materials Science and Engineering, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, DuEPublico ID 39526, 2015.

zu bestimmten Zeitpunkten mittels Oberflächenanalyse vermessen. Aufgrund der Dreiecksanregung des Aktuators liegt über dem gesamten Weg die gleiche Relativgeschwindigkeit vor. Die Daten der Experimente dienen als Eingangsgrößen für Simulationsrechnungen nach der Halbraummethode, um Informationen zur Spannungsverteilung in der wahren Kontaktfläche und den darunterliegenden Bereichen zu bekommen [21].

Die Werkstoffe

17CrNiMo7-6 (1.6587): Der 17CrNiMo7-6 ist ein handelsüblicher Stahl für die Einsatzhärtung, der für dieses Projekt durch eine serienübliche Aufkohlungswärmebehandlung auf 650 ± 24 HV10 an der Oberfläche bei einer Einhärtetiefe von 1,7 mm wärmebehandelt wurde. Abbildung (5) zeigt das martensitische Gefüge. Auf die mögliche positive Wirkung von Restaustenit wurde im Rahmen dieser Untersuchung verzichtet. Der 17CrNiMo7-6 wird im Maschinenbau für Getriebebauteile wie Zahnräder, Wellen sowie für Gelenke, Buchsen und unter Grenzschmierung hochbelastete Lager eingesetzt, die darüber hinaus durch Eintrag von Fremdpartikeln gefährdet sind.

GJS-HB-265 (EN-JS-2070): Das Gusseisen GJS-HB-265 ist ein Kugelgraphitguss, der für die Randschichthärtung weiterentwickelt wurde. Nach Flammhärtung werden an und unter der Oberfläche bis zu 700 HV10 erreicht, wobei die Randhärtetiefe bei etwa 1,7 mm liegt. Abbildung (6) zeigt

das martensitische Gefüge mit den für dieses Gusseisen typischen Graphitpärolithen, die mit einem dünnen Ferritsaum umgeben sind. Neben Anwendungen zum Beispiel als Rahmen für Großwerkzeuge wird es auch im Maschinenbau für Kurbel-, Nocken- und Getriebewellen eingesetzt.

100Cr6 (1.3505): Die Proben aus dem 100Cr6 waren polierte, handelsübliche Standard-Kugellagerkugeln nach DIN 5401 mit entsprechend hohem Reinheitsgrad. Diese werden in der Serie auf eine Härte von 61 ± 1 HRC (~ 720 HV10) durchgehärtet und zum Beispiel für Kugel- oder Zylinderrollenlager in der Feinwerktechnik und dem Automobil-, Maschinen- und Anlagenbau verwendet.

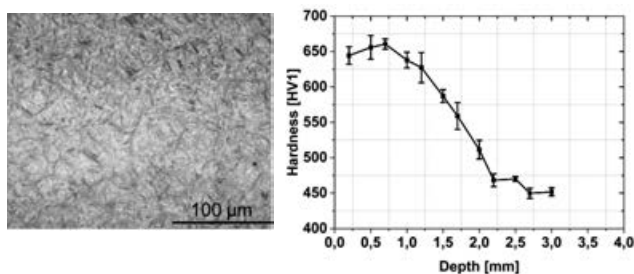
Ergebnisse und Diskussion

Reibung

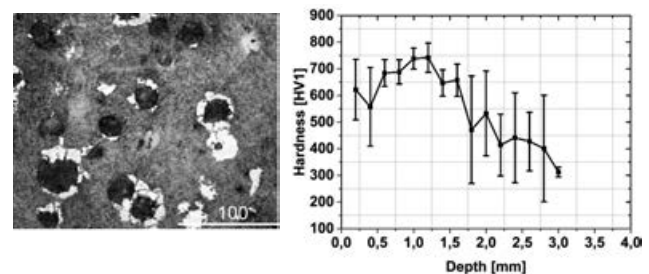
Reibung ist die Einleitung, Umwandlung und Dissipation von Energie, die bei der Bewegung von sich berührenden Körpern auftritt. Dabei erzeugt Reibung nicht in jedem Fall einen Abtrag von Werkstoffen; also Verschleiß. Die einzelnen Mechanismen von Reibung können über mehrere Größenordnungen auftreten und miteinander wechselwirken. Aufgrund dieser skalenübergreifenden Einflüsse von der Ebene der Atome, über Mikrostruktur, Rauheit und Welligkeit bis hin zu den Abmessungen eines Bauteiles ist das Phänomen Reibung immer noch Bestandteil der grundlegenden und der angewandten Forschung. Die Arbeiten zur „tech-

nischen“ Reibung beschäftigen sich deshalb im Wesentlichen mit rauen und kontaminierten Oberflächen, bei denen sowohl die mechanisch-dominierten (z. B. Spannungen und Dehnungen) als auch die chemisch-dominierten (z. B. Kontamination, chemische Reaktionen) zeitlich veränderlichen Einflüsse sowie deren Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen [3]. Meistens wird Reibung in Form eines sogenannten Reibungskoeffizienten angegeben, der nach den Begründern der wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit diesem Phänomen Leonardo da Vinci, Guillaume Amontons und Charles Augustin Coulomb [1] zunächst einfach der Quotient aus Reibkraft und Normalkraft ist. Abbildung (7) zeigt den direkten Vergleich der Reibungskoeffizienten COF der untersuchten Paarungen und macht deutlich, dass abhängig von Topographie und Werkstoff Reibung sehr unterschiedlich sein kann.

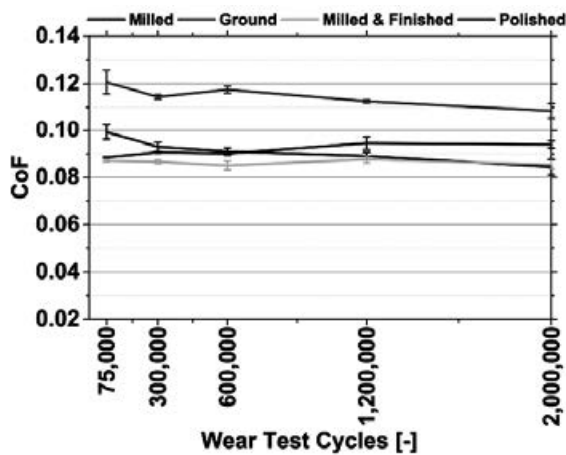
Zunächst sind alle gemessenen Reibungskoeffizienten kleiner als 0,14, was die positive Wirkung der veränderten chemischen Struktur der Kontaktflächen durch die eingesetzten Öle zeigt. Ohne Öl läge der Reibungskoeffizient dieser technischen Oberflächen, die an Luft nur mit einer dünnen Eisenoxidschicht bedeckt wären, bei 0,5 bis 0,8. Dabei spielt unter Misch- und Grenzreibung nicht die Viskosität der Öle eine Rolle, sondern die Reaktion der Bestandteile der Schmierstoffe mit den Oberflächen der Bauteile zur Verringerung der sogenannten Adhäsionsneigung. Diese gehen über die einfache Benetzung hinaus und finden entweder über die Grund-



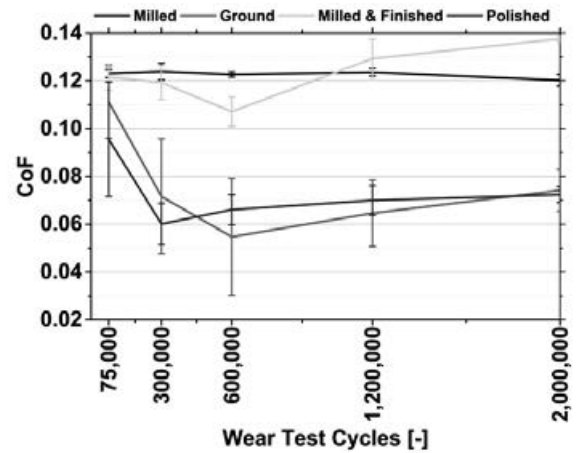
(5) Gefüge und Härteprofil des einsatzgehärteten 17CrNiMo7-6.



(6) Gefüge und Härteprofil des flammgehärteten GJS-HB-265.



Stahl/Stahl



Gusseisen/Stahl

(7) Reibungskoeffizienten der unterschiedlichen Paarungen und Topgraphien.

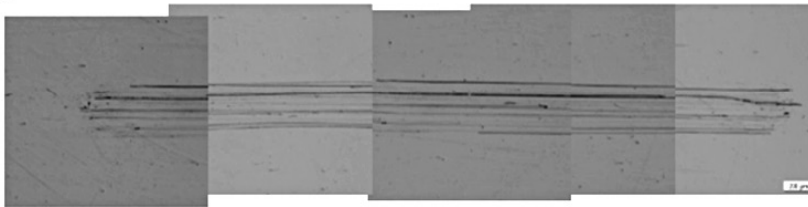
Quelle (links): D. Stickel, A. Fischer, R. Bosman, Specific dissipated friction power distributions of machined carburized martensitic steel surfaces during running-in, *Wear*, 330–331 (2015) 32–41.
 Quelle (rechts): D. Stickel, S. Goeke, K. Geenen, S. Huth, W. Theisen, D. Biermann, A. Fischer, Reciprocating sliding wear of case-hardened spheroidal cast iron against 100Cr6 under boundary lubrication, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 229 (2015) 1214–1226.

öle und Additive per se statt oder werden erst durch die tribologische Beanspruchung aktiviert; letzteres nennt man auch tribochemische Reaktionen. Sucht man auf der Basis der Diagramme eine Werkstoff-Kombination mit möglichst geringer Mischreibung, so bietet sich nach dem Einlauf das System Gusseisen/Stahl im polierten oder im geschliffenen Zustand an. Die geschliffene Stahl/Stahl-Kombination zeigt dagegen eine zweimal höhere Reibung, während die polierte Stahl/Stahl-Paarung eine etwa 25 Prozent höhere Reibung aufweist. Dieses Verhalten erklärt sich aus der Tatsache, dass im Gusseisen

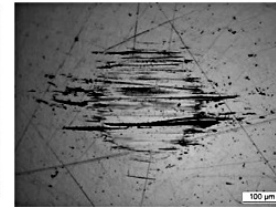
der an der Oberfläche liegende Graphit wie ein zusätzlicher Festschmierstoff wirken kann, wenn die Kontaktfläche in der die Reibenergie dissipiert wird, ausreichend glatt ist und bleibt [21]. Rauere Topographien wie gefräst beziehungsweise gefräst und gehont zeigen den steten Wechsel von Rauheitshügeln und -tälern, so dass zum Einen die wahre Kontaktfläche kleiner ist und zum Anderen der Graphit durch die Reibspannungen in die Täler geschoben werden kann und nicht mehr als Festschmierstoff wirkt. Dies zeigt, wie eine mechanische Aktivierung die besondere Chemie des Graphits zum Tragen bringt. Bei

der Stahl/Stahl Kombination ist das nicht möglich, da kein freier Graphit vorliegt. Hier wirken die chemischen Veränderungen der Oberflächen durch den Schmierstoff und Oxidation zusammen mit der mechanischen Verklammerung und der elastischen sowie plastischen Verformung der Rauheitshügel. Abbildung (8) verdeutlicht dies anhand der Oberflächen nach Versuchsende. Während die Oberflächen von Grund- und Gegenkörper der Stahl/Stahl-Paarung nach Reinigung blank erscheinen, zeigen die der Gusseisen/Stahl-Paarung die Reste des verschmierten Graphits, der fest haftet.

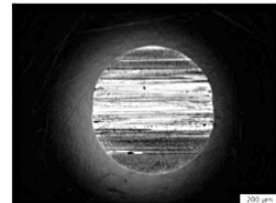
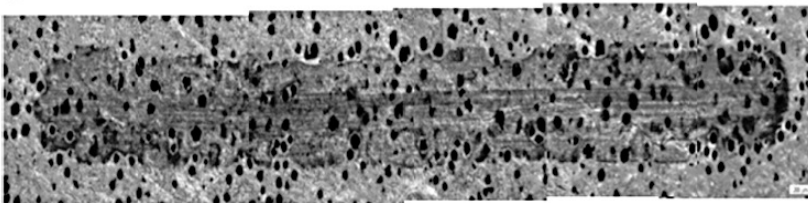
a



b



Stahl/Stahl
in Getriebeöl
bei RT



Gusseisen/Stahl
in Motoröl
bei 80°

(8) Oberflächen der polierten Paarungen nach 2.000.000 Zyklen.

Quelle: D. Stickel, The Influence of Surface Finish on the Localized Dissipation of Frictional Power at Ultra-Mild Wear, PhD-Thesis, Materials Science and Engineering, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, DuEPublico ID 39526, 2015.

Die Furchen auf den Gegenkörpern deuten auf die Angleichung der Topographien beider Körper in Richtung des Geschwindigkeitsvektors während des Einlaufs hin. Dies ist insbesondere an den polierten und geschliffenen Gusseisen/Stahl Paarungen zu sehen, da die günstige Topographie für die Nutzung des Graphits sich erst durch Verformung der Rauheitshügel einstellen muss, was eine höhere Energie also Reibung erfordert. Dies bedeutet, dass der anfängliche Reibmechanismus „Verformung“ aufgrund der zunehmenden Freisetzung und Wirkung des Graphits – also durch eine zusätzliche „tribochemische Reaktion“ – ersetzt wird. Bei den Stahl/Stahl Paarungen ändern sich die Reibmechanismen dagegen nicht in dieser ausgeprägten Form. Weitere Details sind in [21–24] berichtet.

Verschleiß

Bleibt die Frage, ob die Reibung nur über verschiedene Vorgänge dissipiert wird, oder ob sie darüber hinaus zu Verschleiß führt. Das große Problem der Laborprüfung ist dabei, dass zur Messung von Verschleißraten im ultra-mild Bereich bei klassischer Analysetechnik mittels Gewichtsverlust extrem lange Versuchszeiten nötig sind. Darüber

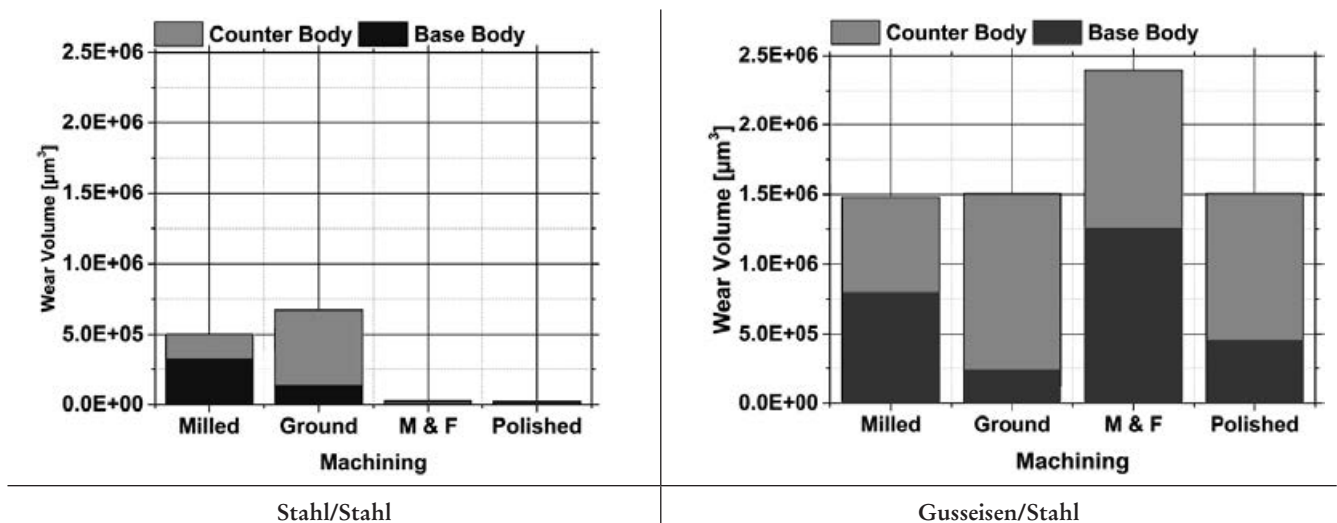
hinaus führen tribochemische Reaktionen zu einer Gewichtszunahme, da Bestandteile des Zwischenstoffs und des Umgebungsmediums in das Tribomaterial eingebaut werden. Aus diesem Grund nutzt man hierfür höher auflösende Verfahren zum Beispiel mittels Topographievergleich durch konfokale Weißlichtinterferometrie zur Bestimmung der Volumina, die sich unterhalb und oberhalb der Ausgangsoberfläche gebildet haben. Eine Validierung kann dann durch weiterführende hochauflösende Analyseverfahren erfolgen [25]. Abbildung (9) stellt die Verschleißraten der beiden Paarungen getrennt nach Grund- und Gegenkörper direkt gegenüber.

Offensichtlich sind trotz der geringeren Reibungskoeffizienten die Verschleißraten für die Gusseisen/Stahl-Paarung in Summe für beide Körper deutlich größer als für die Stahl/Stahl-Paarung. Dies ist ein Hinweis darauf, dass man Reibung nicht direkt und einfach in Verschleiß überführen kann, was im folgenden Kapitel noch weiter ausgeführt wird. Darüber hinaus ist erkennbar, dass – außer bei den gefrästen Oberflächen – die Gegenkörper beider Paarungen mehr verschleifen als die Grundkörper. Der Grund hierfür wird vielfach damit erklärt, dass der Gegenkörper

immer im Kontakt ist, während die entsprechenden Anteile der Fläche des Grundkörpers intermittierend belastet werden. Diese einfache Erklärung ist aber nur gültig, solange nachweislich keine Veränderungen der eigenschaftsbestimmenden Verschleißmechanismen auftreten. Dies ist durch Mikroskopie anhand der charakteristischen Verschleißerscheinungsformen nachzuweisen.

Zunächst ist aber zu klären, in welcher Größenordnung die gemessenen Verschleißraten liegen. Für das größte gemessene Verschleißvolumen der Kombination Gusseisen/Stahl gefräst und gehont ergibt sich aufgrund der Abmessungen der Verschleißfurchen und der Versuchszeit eine gemittelte lineare Verschleißrate von 5 nm/h; also im Bereich des angestrebten ultra-milden Verschleißes. Alle anderen Verschleißraten sind kleiner und zum Teil mit der vorhandenen Messtechnik nicht mehr messbar. Das Tribometer erzeugt demnach Verschleißraten, die in der Praxis eine lange Lebensdauer erlauben würden.

Die weitere Analyse soll an den Paarungen mit den größten Unterschieden in den ultra-milden Verschleißraten erläutert werden. Die aufsummierte Verschleißrate der gefrästen und gehonten Stahl/Stahl-Paarung ist bei gleicher Ferti-



(9) Reibungskoeffizienten der unterschiedlichen Paarungen und Topographien.

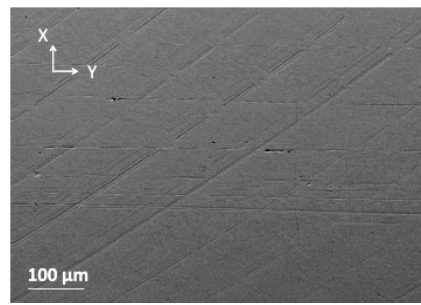
Quelle: D. Stichel, The Influence of Surface Finish on the Localized Dissipation of Frictional Power at Ultra-Mild Wear, PhD-Thesis, Materials Science and Engineering, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, DuEPublico ID 39526, 2015.



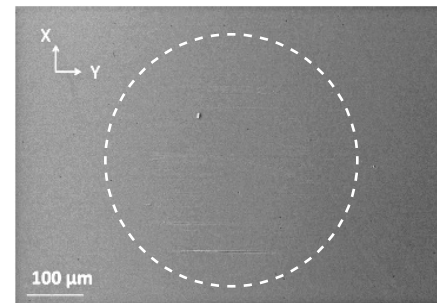
gungstechnik etwa 25mal kleiner als bei der Gusseisen/Stahl-Paarung, was sich in den Erscheinungsformen und damit in den Verschleißmechanismen widerspiegelt (Abb. 10).

Die Verschleißerscheinungsformen sind – soweit erkennbar – sehr ähnlich und zeigen einige wenige Furchen in Richtung der Relativgeschwindigkeit. Dies deutet auf das gelegentliche Auftreten von Abrasion hin, was durch Verschleißpartikel erzeugt wird, die sich in der Kontaktfläche mit dem Gegenkörper bewegen. Abrasion kann aber bei so kleinen Verschleißraten nicht der eigenschaftsbestimmende Verschleißmechanismus sein, außer der Untermechanismus „Mikroplügen“ überwiegt [26]. Hinweise auf Oberflächenzerrüttung durch den Untermechanismus nach [27] bei überwiegend elastischer Wechselwirkung der Kontaktpartner wurden ebenfalls nicht gefunden; das gleiche gilt für den Untermechanismus nach [28] bei überwiegend plastischer Wechselwirkung der Kontaktpartner. Adhäsion ist als Verschleißmechanismus ebenfalls auszuschließen, was auf die günstige Wirkung der durch die Öle erzeugten tribochemischen Reaktionen unter Grenzreibung hinweist.

Offensichtlich werden bei gleichen Fertigungsparametern bei Stahl andere Topographien erzeugt als bei Gusseisen. Letzteres zeigt deutlich ausgeprägter die Täler und die flachgehonten Stege der gefrästen Topographie. Dies bedeutet, dass bei gleicher nomineller Kontaktfläche (gestrichelte Kreise) die – nicht messbare – wahre Kontaktfläche bei der ebeneren Stahl Oberfläche größer ist. Entsprechende Simulationsrechnungen auf der Basis der Halbraumtheorie [29,30] zeigen, dass theoretisch in der wahren Kontaktfläche bei der Stahl/Stahl Paarung Kontaktspannungen bis 1 GPa auftreten, während diese bei der Gusseisen/Stahl Paarung bis zu 3.5 GPa erreichen können [24,31]. Berechnet man das Spannungsfeld unterhalb der Oberflächen mit Berücksichtigung der Reibung, so wird weiter deutlich,

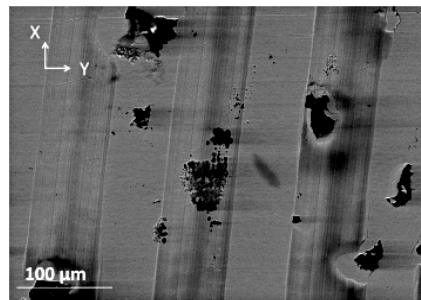


Grundkörper

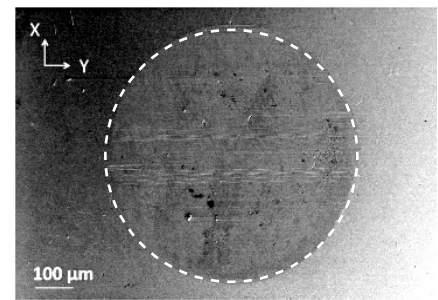


Gegenkörper

Stahl/Stahl in Getriebeöl bei RT



Grundkörper



Gegenkörper

Gusseisen/Stahl in Motoröl bei 80°

(10) Oberflächen der gefrästen und gehonten Paarungen nach 2.000.000 Zyklen und Reinigung; Y ist die Richtung der Relativbewegung. Die gemessene nominelle Kontaktfläche der Gegenkörper ist durch den Kreis angedeutet.

Quelle (oben): D. Stöckel, The Influence of Surface Finish on the Localized Dissipation of Frictional Power at Ultra-Mild Wear., PhD-Thesis, Materials Science and Engineering, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, DuEPublico ID 39526, 2015.

Quelle (unten): D. Stöckel, S. Goeke, K. Geenen, S. Huth, W. Theisen, D. Biermann, A. Fischer, Reciprocating sliding wear of case-hardened spheroidal cast iron against 100Cr6 under boundary lubrication, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 229 (2015) 1214-1226.

dass die Spannungen darüber hinaus bei der Gusseisen/Stahl-Paarung wesentlich inhomogener verteilt sind. Das heißt, dass die durch die Topographie bedingten geringeren Kontaktspannungen und deren homogenere Verteilung die kleinere Verschleißrate der Stahl/Stahl-Paarung begründet werden kann. Der in der Oberfläche freigesetzte Graphit kann die höhere und durch Topographie und Graphitsphärolithe bedingte inhomogenere Kontaktbelastung nicht durch eine geringere Reibung ausgleichen (Abb. 7), da er direkt in die Täler geschoben wird und damit im wahren Kontakt nicht ausreichend wirken kann. Die Eigenstressungen sind ein weiterer Faktor, der dazu führt, dass der eigenspannungsfreie Gegenkörper aus 100Cr6 bei der Gusseisen/Stahl Paarung trotz höherem Reinheitsgrad deutlich mehr

verschleißt als der druckeigenstressungsbehaftete 17CrNiMo7-6 der Stahl/Stahl Paarung.

Reibung und Verschleiß

Es ist seit langem bekannt, dass Reibung und Verschleiß nicht direkt ineinander zu überführen sind. Hohe Reibung bedeutet nicht hoher Verschleiß; trotzdem wird Verschleiß – also der zusätzliche Verlust von Material, welches das Tribosystem verlässt – durch Reibung erzeugt. Die Mechanismen, die bei Reibung nur zu dem Verlust von Energie führen sind ggf. ähnlich den dissipativen Vorgängen bei Verschleiß aber nicht gleich. Die soll im Folgenden anhand der Ergebnisse der Computersimulation, die man bei Nutzung von experimentell validierten Modellen in bestimmten Grenzen

wie eine in-situ Mikroskopier- und Messeinrichtung nutzen kann, erläutert werden. Aufgrund der gewählten Form des Prüfkörpers lässt sich die nominelle Kontaktfläche eines gekrümmten elastischen Festkörpers auf einer Ebene für den reibungsfreien Zustand einfach mit der Theorie nach [32] berechnen. Aufgrund der Tatsache, dass technische Oberflächen weder eben noch reibungsfrei sind, ist die wahre Kontaktfläche kleiner als die nominelle und kann mit verschiedenen Methoden wie zum Beispiel nach [33–35] analytisch in erster Näherung abgeschätzt werden. Numerische Methoden sind rechnerseitig aufwändiger, erlauben jedoch eine höhere örtliche und zeitliche Auflösung sowie die Einarbeitung komplexerer Eigenschaften der Elemente der Tribosysteme. Bislang kann keine Methode alles erklären, da sie über neun Größenordnungen eingesetzt werden müsste. Deshalb muss je nach Fragestellung und Größenordnung eine bestimmte Methode zur Anwendung kommen. Aus ingenieurmäßiger Sicht bietet sich auf der mikroskopischen Ebene von Topographie und Welligkeit – also unterhalb der Bauteilabmes-

sungen, aber oberhalb der Mikrostruktur – die Halbraummethode an und hat neben anderen Methoden ihre Belastbarkeit innerhalb ihrer Grenzen nachgewiesen [36–40].

Um eine Aussage zu der lokal wirkenden Höhe der Reibarbeit zu bekommen, kann man den lokalen Kontaktdruck mit einer – in der Regel durch Grenzen der Oberflächenmesstechnik – definierten Fläche (hier: $1,56 \times 1,56 \mu\text{m}^2$) in eine lokale Kraft überführen und mit der Relativgeschwindigkeit multiplizieren. Auf diese Weise erhält man die dissipierte Reibleistung in W. Zum besseren Verständnis bezüglich der Größenordnungen wurde in dieser Arbeit nicht die Kraft sondern die Reibspannung im Kontakt als Funktion von Ort (x, y) und Zeit (t) mit der Relativgeschwindigkeit multipliziert und in die Dimension W/mm^2 umgerechnet, auch wenn die Dissipation nur auf wenigen μm^2 stattfindet. D.h. alle angegebenen Zahlen sind zunächst nur für Grund- und Gegenkörper getrennt und relativ zueinander zu betrachten.

Abbildung (11) zeigt beispielhaft für die Grundkörper, dass für beide Paarungen die polierte

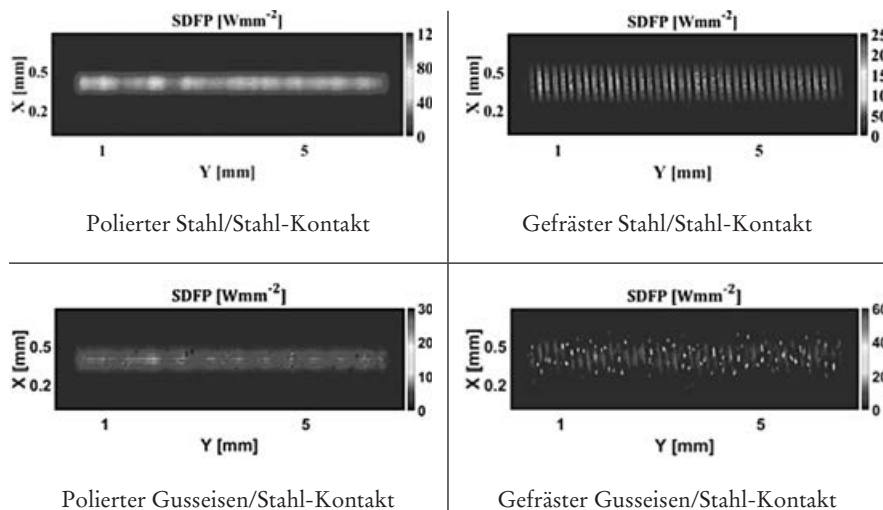
Oberfläche eine gewisse Welligkeit aufweist, und dass die Graphitspärolithe des Gusseisens zusätzlich zu einer inhomogeneren Verteilung und größeren Werten bis zu $300 \text{ W}/\text{mm}^2$ der dissipierten Reibleistung führen. Durch die gefräste Oberfläche wird die Inhomogenität durch die Topographie erzeugt und durch die Graphitspärolithe weiter verstärkt, so dass der gefräste Guss bis zu $600 \text{ W}/\text{mm}^2$ dissipiert. Die entsprechenden Zahlen für den Gegenkörper sind aufgrund der Tatsache, dass er immer im Kontakt ist für die hier untersuchten Systeme im Mittel um den Faktor 5 bis 10 größer, die Tendenzen sind aber ähnlich. Trotzdem ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass die Verschleißraten der Gegenkörper dabei nicht zehnmal größer sind. Offensichtlich sind die dissipativen Mechanismen und die darunterliegenden elementaren Vorgänge selbst bei gleichen Werkstoffen und Topographien abhängig vom Überdeckungsgrad. Die Klärung ist aber Bestandteil laufender Forschung.

Neben den offensichtlich immer noch vielen offenen Fragen aus physikalischer, chemischer und materialwissenschaftlicher Sicht ergeben sich für Ingenieur*innen zunächst zwei Fragen:

1) Ab welcher dissipierten Reibleistung bildet sich genügend Tribomaterial, um die oberflächige Schutzwirkung zu erzeugen und über der Lebensdauer zu erhalten? und

2) Oberhalb welcher dissipierten Reibleistung entsteht der Verschleißverlust?

Zu Frage 1: In einer parallel laufenden Forschungsarbeit im Bereich der Medizintechnik konnte gezeigt werden, dass bei einer zu geringen tribologischen Belastung kein bzw. zu wenig Tribomaterial erzeugt wird [41]. Der Verschleißabtrag stieg zunächst mit steigender Belastung an. Ab einer bestimmten Last zeigte sich aber ein Plateau in der Verschleißrate, was durch begleitende oberflächenanalytische Messungen eindeutig auf die Bildung von Tri-



(11) Über den ersten halben Zyklus (= 6 mm Reibweg) akkumulierte lokal dissipierte Reibleistung und deren Verteilung in der wahren Kontaktfläche; Y ist die Richtung der Relativbewegung

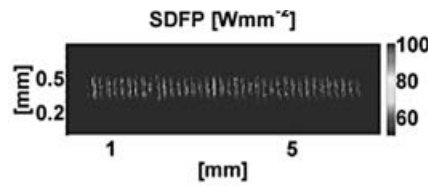
Quelle (obere Reihe): D. Stickel, A. Fischer, R. Bosman, Specific dissipated friction power distributions of machined carburized martensitic steel surfaces during running-in, *Wear*, 330–331 (2015) 32–41.

Quelle (untere Reihe): D. Stickel, The Influence of Surface Finish on the Localized Dissipation of Frictional Power at Ultra-Mild Wear., PhD-Thesis, Materials Science and Engineering, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, DuEPublico ID 39526, 2015.

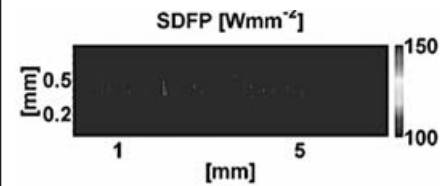
bomaterial zurückgeführt werden konnte. Es hat sich dabei auch gezeigt, dass zu hohe Lasten das Tribomaterial aus dem Kontakt herausquetschen, so dass es seine Wirkung wieder verliert. Demnach gibt es ein Belastungsfenster, in dem man das Tribomaterial für lange Lebensdauern nutzen könnte. Dieses ist sowie Reibung und Verschleiß sicher auch eine Systemeigenschaft und muss deshalb für jedes Tribosystem experimentell ermittelt werden.

Zu Frage 2: Da in fast allen Tribosystemen ein Verschleißabtrag nach 2.000.000 Zyklen gemessen werden konnte, ist die Angabe eines quantitativen Wertes für die untersuchten Systeme ohne weitergehende Analyse nicht möglich. Trotzdem soll hier gezeigt werden, wie man auch ohne diese Werte durch die Kombination von Experiment und Simulation eindeutige Hinweise für die Optimierung von Tribosystemen bekommt. Da der Verschleißverlust immer nach einer bestimmten Anzahl von Zyklen gemessen wird, muss man zunächst die dissipierte Reibleistung für diese Zyklen aufsummieren. Man könnte nun diesen Wert mit dem Verschleißabtrag in Beziehung setzen und bekäme eine Zahl für die Reibleistung, die für den Abtrag eines bestimmten Volumens nötig ist. Dies ist seit Jahrzehnten ein gängiges Verfahren [42–44], was aber nur in den Grenzen gilt, in denen eine geringere Reibung beziehungsweise tribologische Belastung zu geringerem Verschleiß führt. Jeder belastungsabhängige Wechsel in den Haupt- oder Untermechanismen führt diesen einfachen Zusammenhang ad absurdum. Das heißt, er ist nur dann anwendbar, wenn man die Bereiche kennt, in denen sich die eigenschaftsbestimmenden Mechanismen nicht verändern. Die lokale Betrachtung der dissipierten Reibleistung bei ultra-mildem Verschleiß bietet hier Möglichkeiten, die deutlich weitergehen und im Folgenden erläutert werden.

Im Grunde interessiert die Ingenieur*innen doch nur der Teil



Anteil der Kontaktfläche, in der Tribomaterial gebildet wird



Anteil der Kontaktfläche, in der ein Verschleißverlust erzeugt wird

(12) Anteile der wahren Kontaktfläche der über den ersten halben Zyklus (= 6 mm Reibweg) akkumulierte lokal dissipierte Reibleistung für die gefräste Stahl/Stahl-Paarung. Quelle: D. Stickel, The Influence of Surface Finish on the Localized Dissipation of Frictional Power at Ultra-Mild Wear., PhD-Thesis, Materials Science and Engineering, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, DuEPublico ID 39526, 2015.

der wahren Kontaktfläche, der selbst bei ultra-mildem Verschleiß noch zu einem – wenn auch sehr geringen – Abtrag führt. Betrachtet man die Berechnungen der örtlichen Verteilung der dissipierten Reibleistung für die Versuche, bei denen auch nach 2.000.000 Zyklen kein Abtrag gemessen werden konnte, so findet man für die Grundkörper aus 17CrNiMo7-6 als maximalen Wert beispielsweise 120 W/mm². Man könnte demnach in einer ersten groben Betrachtung annehmen, dass dies für die Grundkörper so ein Grenzwert ist. Abbildung (12) verdeutlicht, was das für die Kontaktfläche und mögliche weitere Betrachtungen bedeutet. Hierfür wurde angenommen, dass erst oberhalb 120 W/mm² ein Verschleißverlust auftritt und unterhalb von 50 W/mm² nicht genügend Tribomaterial gebildet wird.

Offensichtlich wird – wenn die Annahmen belastbar sind – nur in einem sehr kleinen Teil der Kontaktfläche überhaupt ein Verschleißverlust erzeugt, was die bisher üblich integrale Betrachtung zumindest für Systeme mit sehr kleinen Verschleißraten von 3 nm/h und darunter in Frage stellt. In Zahlen ausgedrückt würde ca. 20 % der Kontaktfläche Tribomaterial erzeugen und weniger als 1 % zum Verschleißverlust beitragen. Für das vorliegende System Stahl/Stahl, gefräst würde das bedeuten, dass die Aktivierung von 20 % der Kontaktfläche zur Bildung von Tribomaterial ausreicht, um

über 2.000.000 Zyklen eine mittlere Verschleißrate von ca. 1 nm/h zu erreichen. Dabei ist nicht berücksichtigt, dass sich die Kontaktfläche im Einlauf „entlastet“ und Defekte unterhalb der Oberfläche einen zusätzlichen Ort für Verschleiß bilden können. Dies ist aber an anderer Stelle detaillierter beschrieben [21, 24, 31, 45, 46].

Man kann demnach mit dieser kombinierten Betrachtungsmethode und flankiert durch Oberflächenaanalyse alle Orte in der Kontaktfläche finden, bei denen entweder aufgrund der Topographie oder der Mikrostruktur Bereiche auftreten, an denen mit Verschleiß zu rechnen ist. Dies würde für beide Parameter sofort eine gezielte Optimierung durch werkstoff- und fertigungstechnische Maßnahmen ermöglichen.

Summary

In this contribution, experimental and numerical experiments showed that the contact area must be subdivided into the nominal and the real one in order to understand the influence of topography on friction and wear at ultra-mild wear rates. The dissipated energy depends on any local contact situation within the real contact area, which can be approximated by means of the ‘half-space’ method. Still, neither a standardized surface parameter nor the coefficient

of friction provides sufficient information about the tribological performance. The surface topography alters during running-in and, therefore, the dissipative characteristics. The complex relationships between the machining strategy, the obtained surface topography, and microstructural alterations are still not fully understood as to their influence on the tribological performance. But, following the proposed methodology, the contact in regards to the localization of the highly loaded areas can be evaluated. In combination with sound surface and subsurface analyses, a well-aimed optimization of the tribological system is possible.

Literatur

- [1] D. Dowson, History of Tribology, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, Boschstrasse 12, 69469 Weinheim, Germany, 1998.
- [2] G. Schmaltz, Technische Oberflächenkunde; Feingestalt und Eigenschaften von Grenzflächen technischer Körper, insbesondere der Maschinenteile, J. Springer, Berlin, Germany, 1936.
- [3] H. Czichos, K.H. Habig, Tribologie-Handbuch, 3. ed., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, Germany, 2010.
- [4] D.A. Rigney, S. Karthikeyan, Tribology Letters, 39 (2010) 3-7.
- [5] D.A. Rigney, J.E. Hammerberg, in: Y.W. Chung, D.C. Dunand, P. Liaw, G.B. Olson (Eds.) Advanced materials in the 21st century: The 1999 Julia R. Weertman Symposium, The Minerals, Metals & Materials Society, USA, 1999, pp. 465-474.
- [6] U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, R.J. Colton, Science, 248 (1990) 454-461.
- [7] A.M. Homola, J.N. Israelachvili, M.L. Gee, P.M. McGuiggan, Journal of Tribology, 111 (1989) 675-682.
- [8] P. Stoyanov, P. Stemmer, T.T. Järvi, R. Merz, P.A. Romero, M. Scherge, M. Kopnarski, M. Moseler, A. Fischer, M. Dienwiebel, ACS Applied Materials and Interfaces, 5 (2013) 6123-6135.
- [9] P. Stoyanov, P.A. Romero, T.T. Järvi, L. Pastewka, M. Scherge, P. Stemmer, A. Fischer, M. Dienwiebel, M. Moseler, Tribology Letters, 50 (2013) 67-80.
- [10] R. Büscher, Gefügeumwandlung und Partikelbildung in künstlichen Metall/Metall-Hüftgelenken., Dissertation, University Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, s.a. Fortschr Ber VDI Z , 17(256) VDI Verlag, Düsseldorf, Germany, 2005.
- [11] R. Pourzal, Possible Pathways of Particle Formation in CoCrMo Sliding Wear. PhD-Thesis University Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, VDI Verlag, s.a. Fortschr Ber VDI Z , 17(285), Düsseldorf, Germany, 2011.
- [12] M. Hahn, Mikrostrukturelle Veränderungen in der Zylinderlaufbahn von PKW Dieselmotoren aus Grauguss und mittels thermischer Spritzverfahren hergestellter Stahlschichten. Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2013 s.a. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5: Grund- und Werkstoffe/ Kunststoffe, Nr. 750, VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany, 2013.
- [13] T.F.J. Quinn, Georgia Inst. Technol, 1983.
- [14] S. de Beer, M.H. Müser, Physics, 5 (2012).
- [15] N. Beckmann, P.A. Romero, D. Linsler, M. Dienwiebel, U. Stolz, M. Moseler, P. Gumbsch, Physical Review Applied, 2 (2014) 064004.
- [16] Y. Guo, N. Sundaram, A. Mahato, D.W. Compton, S. Chandrasekar, 41st North American Manufacturing Research Conference 2013, NAMRC 2013, Madison, WI, 2013, pp. 458-462.
- [17] A. Fischer, S. Weiss, M.A. Wimmer, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 1 (2012) 50-62.
- [18] R. Büscher, A. Fischer, Wear (2005) 887-897.
- [19] GfT, Verschleiß, Reibung, Gesellschaft für Tribologie e.V., Aachen, Germany 2002.
- [20] F.P. Bowden, L. Leben, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 169 (1939) 371-391.
- [21] D. Stickel, A. Fischer, Tribology International, 91 (2015) 48-59.
- [22] S. Goeke, D. Biermann, D. Stickel, P. Stemmer, A. Fischer, K. Geenen, S. Huth, W. Theisen, Procedia CIRP, 13 (2014) 214-218.
- [23] D. Stickel, A. Fischer, 2nd. Int. Brazilian Conf. on Tribology – TriboBR-2014, Foz do Iguaçu – Parana – Brazil, 2014, pp. accepted.
- [24] D. Stickel, A. Fischer, R. Bosman, Wear, 330-331 (2015) 32-41.
- [25] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, G.B. Stachowiak, Experimental Methods in Tribology, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2004.
- [26] K.H. Zum Gahr, Microstructure and Wear of Materials., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1987.
- [27] N.P. Suh, Wear, 44 (1977) 1-16.
- [28] A. Fischer, S. Williams, Self-mating metal articulations in the hip joint., in: Y.-W.C. ane Q. Wang (Ed.) Encyclopedia of Tribology, Springer, USA, 2013, pp. 3053-3063.
- [29] K. Willner, ASME Journal of Tribology, 130 (2008) 1-8.
- [30] I.A. Polonsky, L.M. Keer, Wear, 231 (1999) 206 – 219
- [31] D. Stickel, S. Goeke, K. Geenen, S. Huth, W. Theisen, D. Biermann, A. Fischer, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, (2015) doi: 10.1177/1350650115576245
- [32] H.R. Hertz, Sitzungsbericht des Vereins zur Förderung des Gewerbefleißes, (1882) 449-463.
- [33] J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 295 (1966) 300-319.
- [34] J.A. Greenwood, J.H. Tripp, Proc. Instn. Mech. Engrs., 185 (1970) 625-634.
- [35] P.R. Nayak, Wear, 26 (1973) 305-333.
- [36] G.I. Popov, Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 25 (1961) 105-118.
- [37] U. Scholz, D. Bartel, L. Deters, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 222 (2008) 261-270.
- [38] R. Bosman, D.J. Schipper, Tribology Letters, 42 (2011) 169-178.
- [39] D. Bartel, L. Bobach, T. Illner, L. Deters, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 226 (2012) 1095-1108.
- [40] S. Neubert, A. Porat, C. Hentschke, G. Jacobs, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 227 (2013) 496-509.
- [41] M.A. Wimmer, M.P. Laurent, M.T. Mathew, C. Nagelli, Y. Liao, L.D. Marks, J.J. Jacobs, A. Fischer, Wear, 332-333 (2015) 643-649.
- [42] G. Fleischer, SCHMIERUNGSTECHNIK, 4 (1973).
- [43] S. Fouvry, C. Paulin, T. Liskiewicz, Tribology International, 40 (2007) 1428-1440.
- [44] S. Hanke, I. Samerski, J. Schöfer, A. Fischer, Wear, 267 (2009) 1319-1324.
- [45] D. Stickel, A. Fischer, Tribology International, 82 (2015) 287-296.
- [46] D. Stickel, PhD-Thesis, Materials Science and Engineering, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, DuEPublico ID 39526, 2015.

Die Autor*innen

Daniel Stickel diplomierte 2009 und promovierte 2015 an der Universität Duisburg-Essen als wissenschaftlicher Mitarbeiter zu den Themen Tribologie und Simulation. Seine Arbeiten sind in sieben "reviewed" Beiträgen veröffentlicht. Seit 2016 ist er für die Tribologie bei einem Automobilzulieferer in Nordrhein-Westfalen zuständig.

Alfons Fischer diplomierte 1980, promovierte 1984 und habilitierte sich im Fach Werkstofftechnik 1992 an der Ruhr-Universität Bochum. Von 1992 bis 1996 leitete er das Qualitätsmanagement eine Firma in Norddeutschland für laserbasierte Fertigungstechnologien und war stellvertretender Leiter des Analytik- und Prüfzentrums. 1996 wurde er zum Professor für Werkstofftechnik an der damaligen Universität GH-Essen berufen (heute Universität Duisburg-Essen). Er hält seit 2006 eine Gastprofessur am Rush University Medical Center, Dpt. of Orthopedics, Chicago IL, USA. Seine Forschungsarbeiten zu Verschleiß, Ermüdung und Korrosion metallischer Werkstoffe sind in über 200 "reviewed" Beiträgen und fünf Büchern veröffentlicht. Sein Forschungsmotto lautet: „Um Talente wirklich zu fördern braucht man keine Leuchttürme sondern Lichterketten“ (Hermann van Veen, Mercator Lecture, Essen, 3.9.2013).

Sebastian Goeke, Jahrgang 1983, studierte Wirtschaftsingenieurwesen an der TU Dortmund. Seit Oktober 2010 arbeitet er am Institut für Spanende Fertigung der TU Dortmund in der Abteilung Schleiftechnologie. Sein Tätigkeitsbereich beinhaltet u. a. die gezielte Oberflächenstrukturierung tribologisch beanspruchter Funktionsflächen sowie die Endbearbeitung HVOF-gespritzter Verschleißschutzschichten durch das Microfinishen. Seine Arbeiten sind in acht "reviewed" Beiträgen veröffentlicht.

Dirk Biermann, Jahrgang 1963, studierte Maschinenbau an der Universität Dortmund und promovierte 1994 auf dem Gebiet der spanenden Fertigung. Während seiner achtjährigen Industrietätigkeit von 1999 bis 2007 war er als Bereichsleiter Fertigung bei der Dr. SCHRICK GmbH in Remscheid für die Produktion von Verbrennungsmotoren verantwortlich. Seit April 2007 leitet er das Institut für Spanende Fertigung (ISF) an der Technischen Universität Dortmund. Allgemeine und Sonderverfahren der Zerspanungstechnologie werden am ISF fachgebietsspezifisch und interdisziplinär bearbeitet. Insbesondere die Zusammenarbeit mit Werkstoffwissenschaftlern hat dabei eine Schlüsselstellung, um für die Problemfelder bei der spanenden Bearbeitung moderne Lösungen hervorzubringen. Von 2011 bis 2012 war Biermann Dekan der Fakultät Maschinenbau und ist seit 2014 Prorektor Forschung an der Technischen Universität Dortmund. Er ist Associate Member der Internationalen Akademie für Produktionstechnik (CIRP), Mitglied der Wissenschaftlichen Gesellschaft für Produktionstechnik (WGP) und Mitglied bei der Deutschen Akademie der Technikwissenschaften (acatech). Seine Arbeiten wurden in über 200 "reviewed" Beiträgen und vier Büchern veröffentlicht.

Karina Geenen hält seit 2013 einen Master of Science (M.Sc.) im Bereich Maschinenbau mit der Vertiefung Werkstoffengineering der Ruhr-Universität Bochum. Sie ist seit 2013 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Werkstofftechnik der gleichen Universität. Ihre Arbeiten sind in vier "reviewed" Beiträgen veröffentlicht.

Werner Theisen diplomierte 1984, promovierte 1988 im Fach Maschinenbau und habilitierte sich im Fach Werkstofftechnik 1996 an der Ruhr-Universität Bochum. Im Wintersemester 1995/1996 übernahm er eine Vertretungsprofessur an der FH Gelsenkirchen, Abteilung Bocholt. Im Anschluss daran war er bis 2000 Bereichsleiter „Technik“ bei einem mittelständischen Maschinenbauunternehmen im Ruhrgebiet. Im gleichen Jahr nahm er den Ruf auf die Professur für Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum an. Seine Arbeiten unter anderem in den Bereichen Werkstoffentwicklung, Wärmebehandlung und Fertigungstechnik sind in über 150 "reviewed" Beiträgen und verschiedenen Buchbeiträgen veröffentlicht.

Zukunftsmusik wird in diesem etwas anderen Text groß geschrieben. Im Jahr 2041 machen Anna und Viktor einen Streifzug durch alle Errungenschaften, die ihnen magnetische Nano-Hybride gebracht haben.

Aus zwei mach drei

Neue Funktionalitäten mittels magnetischer Nano-Hybride

Von Michael Farle

Viktor und Anna sind nach einem langen sonnigen Tag wieder zuhause. Es ist das Jahr 2040. Die gemeinsame Zeit auf dem Golfplatz war perfekt. Das Wetter stimmte, eine leichte Brise, Sonnenschein, und es war nicht zu heiß gewesen. UND sie hatten gegen ihre Freunde gewonnen. Sie genossen ihre Pensionierung nun schon seit mehr als 34 Jahren. Neue Technologien hatten ihre Lebensqualität bis ins hohe Alter erhalten, und wenn doch einmal ein Gelenk zwickte, griffen sie zu ihrem SMAG-Phone (eine smarte Wortschöpfung des letzten Jahrzehnts aus „smart“ und „magnet“), strichen einige Minuten über die schmerzende Stelle und der Schmerz verschwand. Es reichte, einen Knopf zu drücken, und unge-

fährliche Strahlung (Mikrowellen im GHz-Band), wie sie vor Jahrzehnten in den sogenannten Smartphones zum Einsatz kam, aktivierte sogenannte magnetische Nanohybride in ihrem Blutkreislauf, die gezielt Botenstoffe zur Betäubung des Schmerzes aussandten. Schmunzelnd saßen sie auf ihrer Terrasse, die eine Spezialbeschichtung aus thermoelektrischen Partikeln besaß, und tagsüber akkumuliertes Sonnenlicht in einem schwachen Thermostrom abgab, der ausreichte, die Fliesen auf eine angenehme Fußtemperatur zu erwärmen. Während Viktor Anna und sich das erste Glas Rotwein einschenkte, dachte er mit Zuneigung an ihren langjährigen Freund, der ihnen am Anfang seiner Karriere von den vielfältigen Mög-

lichkeiten erzählt hatte, wie man Kolloide, die auch die Färbung des Weines bestimmten, zur Diagnose und Therapie für den Menschen, zur Aufbereitung von Abfällen und Abwasser und auch zur Herstellung von ultraleichten Motoren für neue Elektro-Sportwagen einsetzen konnte. Grinsend erinnerte Viktor sich, wie er Anna zur ersten Ausfahrt mit seinem brandneuen MAGNON SL (für spin orbiter) von der Arbeit abgeholt hatte. Sie mochte die Beschleunigung und rasante Kurvenfahrt und hörte sich auch geduldig den euphorischen „Technotalk“ ihres Mannes an: „... basierend auf neuesten Materialien aus 3D-Elementen ... Neue Hybridfunktionalität ... Nanomagnete als Bausteine geformt und dann gezielt

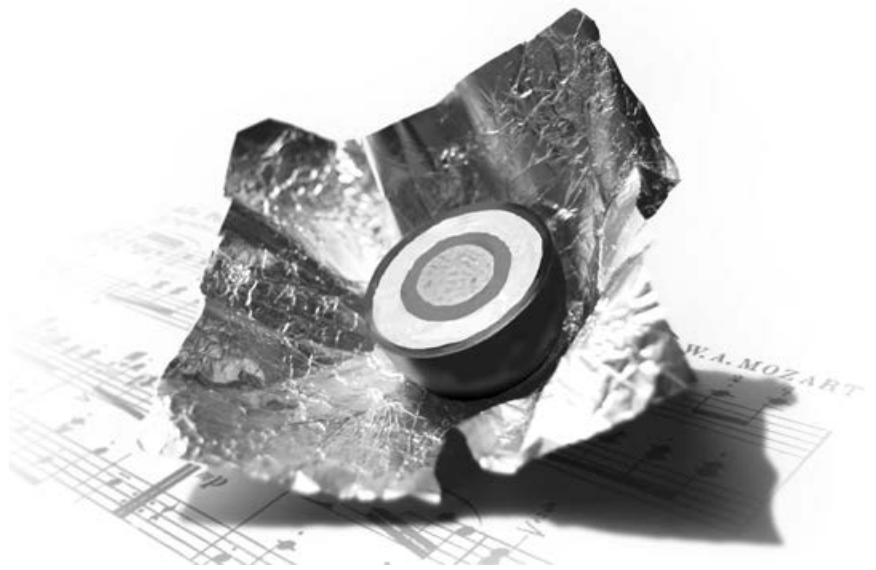


Michael Farle. Foto: Max Greve

fusioniert als ultraleichte Kerne für die innovativen leistungsstarken Elektromotoren ...“ Ja, und dann hatte er ihr den neuesten Clou vorgeführt. Aus einem kleinen Fach zwischen den Sitzen zauberte er eine gekühlte Weinflasche des besten Jahrganges hervor. Und grinsend – er kannte ja seine Frau – erläuterte er ihr nun auch diese neue Technologie „Ferroic Cooling“ ... Ah, ja ... dachte sie nur, während er mit leuchtenden Augen fortfuhr: „Magnetische Materialien – stell Dir vor – MAGNETISCHE Materialien, die kühlen! ... Man braucht keine Flüssigkeiten mehr im Kühlschrank, nur solide magnetische Spezialmaterialien, Temperaturänderungen und variable Magnetfelder ...“

Bei diesen Erinnerungen hätte er fast vergessen, den Wein zu kredenzen. Voll dieser Erinnerungen konnte er nicht anders als mit seiner Frau über ihren Freund zu sprechen, der an diesen phantastischen Dingen gearbeitet hatte. Besonders, wenn er ein oder zwei Gläser Rotwein (oder „Kolloidnektar“ wie er ihn nannte) getrunken hatte, hatte er ihnen begeistert von seiner Forschung berichtet. Er begann seine Berichte immer mit neuen herrlichen Ideen, was man alles mit diesen neuartigen Hybridstrukturen machen konnte, an denen er mit seiner Arbeitsgruppe und vielen Kollegen in der ganzen Welt arbeitete. Und wenn ihre Erinnerung nicht täuschte, erzählte er damals folgendes:

Man stelle sich vor, dass man Partikel über die Nahrung in so geringer Dosierung (keine Spritze oder Impfungen) aufnimmt, dass diese keinerlei Nebenwirkung zeigen und auch gar nicht vom Immunsystem registriert werden. Dazu müssen diese natürlich so klein sein, dass sie im Blutkreislauf bis in die kleinsten Adern vordringen können, ohne Verstopfungen des Kreislaufes hervorzurufen oder toxische Nebenwirkungen zu zeigen. Sein Schlüsselwort hierzu war immer „nano“-Partikel. Ein



(1) Die Mozartkugel als makroskopisches Beispiel für die komplexe Struktur eines magnetischen Nanohybrids. Jede Schicht beinhaltet eine verschiedene Textur und Funktionalität wie Stabilität, Geschmack und Farbe. Magnetische Nanohybride in der Technologie können ähnliche Kern-Hülle Strukturen haben, wobei sich jede Schicht aus unterschiedlichen Materialien mit verschiedener Funktionalität zusammensetzt. Diese Funktionen können z. B. die Erzeugung eines Magnetfeldes oder einer optischen Lumineszenz sein. Die „Verpackung“ kann analog als eine Funktionalisierung mit bio-funktionalen Molekülen zur gezielten Interaktion mit einer zellularen Umgebung verstanden werden.

Quelle: Malte Belau

Nanometer sei wunderbar klein. Ein Beispiel: Man stelle sich die Erde auf die Größe eines Stecknadelkopfes geschrumpft vor. Die gesamte Menschheit fände dann auf diesem Kopf Platz, wenn die Körpergrößen entsprechend skaliert werden. Solch kleine Partikel könnten auch zu Baugruppen (Nano-Hybrids) oder kleinen aktiven Schwimmern (Nano-Bots) zusammengefügt, und somit neue Funktionalitäten und Steuerelemente eingebaut werden. Nicht-invasive Behandlungen, welche quasi simultane Diagnose und Therapie beinhaltet, bei gleichzeitiger minimaler Dosierung der Therapiemittel wären möglich.

„Jaja,“ erinnerte sich Anna, „er nannte dies Nano-Therapie zur Aktivierung des Immunsystems oder Theranostik oder so ähnlich Partikel, die gleichzeitig zur Diagnose und Therapie eingesetzt werden könnten. Man stelle sich nur vor, dass Menschen noch vor zehn Jahren zum Arzt gingen, um sich einer Strahlentherapie zu unterziehen oder eine Injektion mittels einer Spritze zu erhalten. Ist es nicht

schön heute, einen Behandlungscocktail beim Arzt zu bekommen, der gut schmeckt und noch bessere Erfolge zeigt?“

Viktor fiel noch mehr ein: „und diese multifunktionalen Partikel nannte er Nanohybride, was im altgriechischen Sinne soviel bedeutet, dass aus zwei „Zwergen“-Funktionen eine neue Funktion oder Aktion abgeleitet wurde. Erinnerst Du Dich noch an sein Beispiel: die Mozartkugel? – verschiedene Materialien mit zartem Schmelz und Geschmacksnuancen (Funktionen) zu einer Kern-Hülle Kugel aufgebaut, die immer ein verzücktes Lächeln bei Dir hervorrufen, welches mich so glücklich macht (neue Funktion)“... „Du wundervoller Charmeur“ warf sie ein, während er fortfuhr. „Sieh nur, ich habe hier noch ein paar Bilder von damals auf meinem SMAGPhone – gut dass wir jetzt Terabit Speicherkapazitäten in dem kleinen Ding haben („aber das ist ein anderes Thema“, Anm. des Autors)“. Sie blätterte einige Bilder (Abb. 1–3) auf.

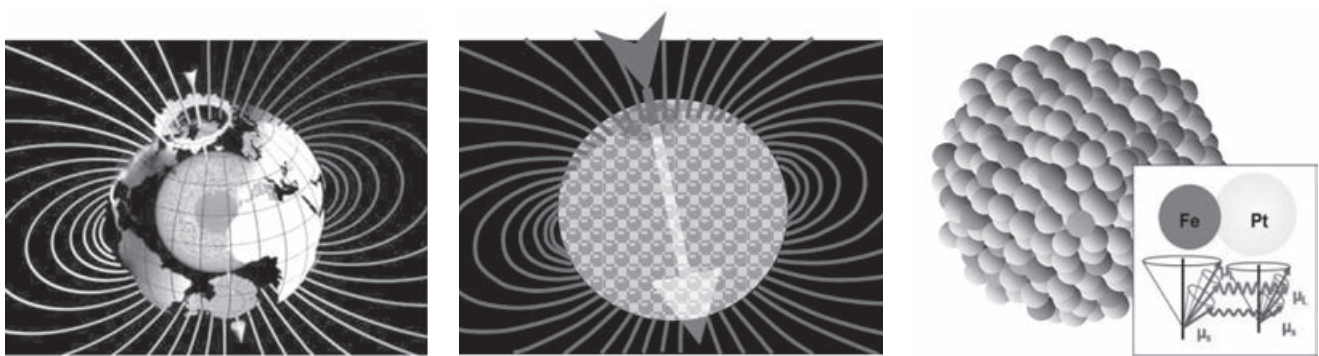
„Die Mozartkugel als Beispiel für ein Nanohybrid. Michaels Forschung hatte immer Magnete als Schwerpunkte. Er verglich die Schalenstruktur der Mozartkugel und die Schwierigkeiten der Forschung und Experimente an diesen neuartigen Hybridpartikeln gerne mit unserem Planeten Erde. Unser Planet wirkt auch auf jemanden, der ihn aus einer fernen Galaxie beobachtet, wie ein unsichtbares Partikel. Erst spezielle Messinstrumente zeigen, wie sich unsere Erde zusammensetzt. Man findet ein magnetisches Feld, welches wie das Feld eines magnetischen Dipols (Nord-Südpol) in weiter Ferne wirkt. Setzt der Beobachter sich ...“ – „Hey, warum keine Beobachterin?“ warf Anna ein. „... Okay, okay die Beobachterin in ihrem Spezialraumschiff gesteuert vom Kapitän“, fuhr er schmunzelnd fort, während sie ihm einen liebevollen Klaps gab. „... also sitzen beide im Raumschiff und nähern sich der Erde, dabei stellen sie fest, dass das Magnetfeld viel komplexer ist und beispielweise durch den Sonnenwind (elektrische geladene Teilchen) und durch die verschiedenen in der Erdkruste vorhandenen Materialien chaotisch durcheinander gewirbelt wird. Mit Spezialinstrumenten entdecken sie dann, dass die Oberfläche nicht glatt ist, sondern rau und strukturiert. Ebenso erkennen sie deutlich, dass die Erde keine Kugel ist und auch dies zu Abweichungen von der erwarteten Form des Magnetfeldes führt und eine Vorzugsrichtung definiert. Aber woher stammt dieses Erdmagnetfeld? Die Oberfläche zeigt nur punktuell relativ starke Magnetfelder aufgrund verschiedener Erze. Erst bei Anwendung der neuesten nicht-destruktiven Technologien erkennen sie den komplexen inneren Aufbau der Erde (Abb. 2). Er besteht im weitesten Sinne aus einem magnetischen Kern umgeben von einer „nicht-magnetischen“ Hülle“.

Und hier hatte ihr Forscherfreund immer aufgeregt ausgerufen

„Und genau das ist unser Problem!“. Auf ihre etwas verständnislosen Blicke hin hatte er erläutert „Auch wir im Labor sehen keine Nanopartikel. Erst mit speziellen Instrumenten können wir verifizieren, dass sie da sind, wo wir sie vermuten. Verschiedene Geräte erlauben uns die Analyse dieser Partikel mit verschiedenen Auflösungen. Optische Wellenlängen sind dafür nicht hochauflösend genug und man benötigt Elektronenmikroskope, die sogar atomare Auflösung bieten. Struktur und chemische Zusammensetzung kann mit atomarer Auflösung in einem aberrationskorrigierten Transmissionselektronenmikroskop – wie zum Beispiel bei CENIDE in Duisburg-Essen – bestimmt werden. Dies ist heutzutage (2016 Anm. des Autors) state-of-the-art. Allerdings fehlt es an Apparaturen, die die magnetischen Eigenschaften einzelner Nanopartikel detektieren können. Standard-Messtechniken, die auf magnetischer Induktion (Spannungserzeugung in Spule bei temporär variierten Magnetfeldern) beruhen, benötigen mindestens einige Tausend Nanopartikel, um ein verwertbares Messsignal zu erhalten. Daher arbeiten wir an Verfahren, die diese Möglichkeit bieten. Ich will nur zwei Verfahren, die wir weiterentwickeln, herausgreifen: a) die sogenannte Röntgen-Photoelektronen-Mikroskopie und b) die Mikrowellenspektroskopie mittels sogenannter Mikroresonatoren. Im ersten Verfahren wird sogenannte Synchrotronstrahlung, die rechts oder links zirkular polarisiert werden kann, auf die Partikel, die als zweidimensionale Schicht angeordnet sind, geschossen. Die emittierte Strahlung (Elektronen oder Photonen), deren Wellenlänge charakteristisch für das aktivierte chemische Element ist, werden in einem Elektronenmikroskop gefiltert. Dies erlaubt eine Auflösung von 20 Nanometern und eine Empfindlichkeit, die ausreicht, einzelne Partikel magnetisch zu messen. Mittels dieser Technik, die den Dichro-

ismus der absorbierten polarisierten Strahlung ausnutzt, kann man neben der Elementspezifität auch die Anteile (Spin und Bahndrehimpuls) des magnetischen Momentes im Atom vermessen. Somit kennen wir die statischen mikroskopischen magnetischen Kenngrößen. Wozu braucht man dann noch die andere Messmethode? Nun, man möchte auch wissen, wie die Magnetisierung eines Nanopartikels mit der Zeit variiert. Da es sich bei der Größenordnung von 5 bis 20 nm-Nanopartikeln um sogenannte superparamagnetische Nanopartikel handelt, fluktuiert die Magnetisierung im Bereich von wenigen Sekunden bis hin zu Nanosekunden. Diese temporäre Bandbreite hängt von magnetischen Parametern wie dem magnetischen Moment und der magnetischen Anisotropie ab. Hinzu kommt eine intrinsische atomare Wechselwirkung, die sogenannte Spin-Bahn-Wechselwirkung, die für jedes chemische Element unterschiedlich ist und auch von der lokalen atomaren Umgebung des Atoms beeinflusst wird. Und um diese temporäre Veränderung erfassen zu können, brauchen wir die Technik der magnetischen Resonanz, die wir mittels Mikrowellenspektroskopie nachweisen.“

„Hey, stop!“ hatte Viktor Michaels Monolog damals unterbrochen. „Das ist ja alles schön und gut, aber was hat das alles mit unseren magnetischen Nanohybriden zu tun, die wir heute als Medizincocktail erhalten oder die wir in unseren Elektromotoren und Kühlschränken wieder finden?“ „Tschuldige, gut dass Du fragst“ grinste Michael. „Magnetische Materialien, die Du in der Biomedizin einsetzen willst, müssen genauestens charakterisiert sein, um ihre Eigenschaften für spezifische Anwendungen optimieren zu können. Stell Dir vor, Du hast das perfekte magnetische Material im Labor. Dann möchtest Du es funktionalisieren und in die Umwelt, das heißt auch den menschlichen Körper, bringen. Die Moleküle der



(2) Der Planet Erde als Beispiel für ein magnetisches Nanopartikel im Universum. Ein dipolares Magnetfeld der Erde ist im Prinzip bis in die entferntesten Ecken des Universums zu messen, sofern die Empfindlichkeit der Messinstrumente ausreichte. Dies liegt an der Langreichweitigkeit des dipolaren Magnetfeldes, das mit der dritten Potenz des Abstandes abnimmt und somit nie ganz verschwindet. Möchte man das Magnetfeld der Erde von einem anderen Stern aus kartographieren, muss man die Überlagerung mit Magnetfeldern anderer Objekte im All berücksichtigen – was nur im Rahmen von Modellen möglich und mit großen Fehlern behaftet ist. Ähnlich ist die Situation bei der Untersuchung des Magnetismus eines Nanopartikels. Das kristalline Nanopartikel (mittleres Bild) besteht immer aus einem Kern und einer Hülle (vergleiche die Abbildung der Erde). Selbst wenn das Partikel aus einem einzigen Element zusammengesetzt ist, ist die elektronische Struktur an der Oberfläche aufgrund der fehlenden atomaren Nachbarn gegenüber dem inneren Teil verändert. Dies wiederum führt zu Veränderungen der Kristallstruktur und des magnetischen Verhaltens. Hat nun solch ein Partikel nur noch einen Durchmesser von wenigen Nanometern (rechtes Bild), dunkle und helle Kugeln deuten die Elemente Fe und Pt an), sind bis zu 30 Prozent aller Atome an der Oberfläche. Somit verhält sich ein Nanopartikel im Allgemeinen immer anders als das entsprechende Volumenmaterial! Beachtet man nun noch, dass jedes Atom einen magnetischen „Drehimpuls“ – das sogenannte atomare magnetische Moment – tragen könnte, und dass dieses magnetische Moment sich aus einem quantenmechanischen Spin- und Bahndrehimpulsanteil (kleines Bild rechts) zusammensetzt, erahnt man die Komplexität bei der Analyse des magnetischen Verhaltens von Nanopartikeln.

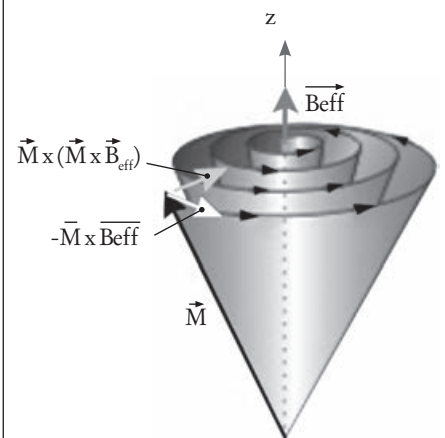
Quelle: AG Farle

Umwelt (Gase, Fluide) reagieren mit der Oberfläche der Partikel. Man möchte wissen, was dabei geschieht. Wie verändern sich die magnetischen Eigenschaften bei längerem Einsatz oder Lagerung? Daher brauchen wir diese speziellen neuen – und leider auch sehr teuren – Methoden. Ein Beispiel: Wir haben wunderbare Eisen-Platin (FePt) Nanopartikel mittels anorganischer chemischer Synthese hergestellt. FePt hat für gewisse Anwendungen die optimalen Parameter. Allerdings konnte bisher niemand die Super-Eigenschaften des Volumens im Nanopartikel reproduzieren. Die Oberfläche ist die Krux. Die Zusammensetzung im Partikel mit 4 nm-Durchmesser (d. h. ca. 20 Atome) ist nicht mehr homogen, da sich Segregationseffekte zur Oberfläche hin zeigen. Die Form der Partikel ist niemals sphärisch. Man findet Facettierungen, deren magnetische Eigenschaften von der Kristallorientierung dieser Facette abhängen. All dies ändert sich, wenn man andere Moleküle zur Funktionalisierung anheften will (Man erinnere sich an die Verpackung der Mozartkugel, die die „Funktion“ der Kugel nicht verändern darf. Anm. des Autors).

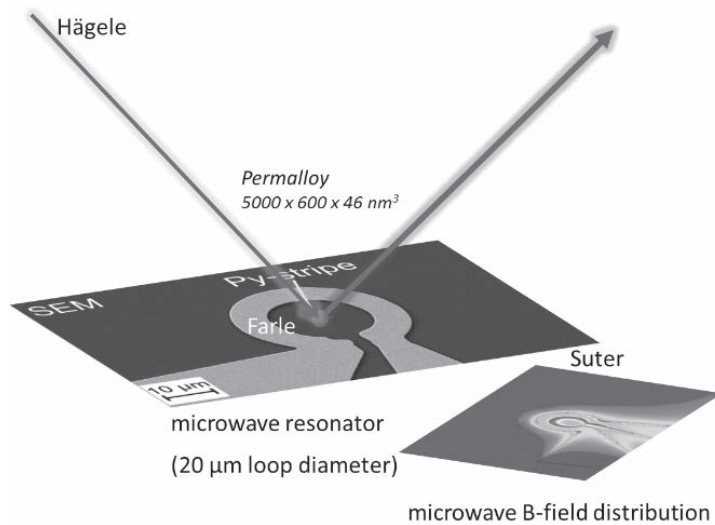
In der reaktiven Atmosphäre unserer Umwelt und erst recht im Blutstrom müssen Passivierungsstrategien gefunden werden, die unsere Partikel inert machen. All dies muss im Labor simuliert und experimentell untersucht werden. Und daran arbeiten wir.“

Anna wurde neugierig und wollte wissen: „Und nun, was macht diese Mikrowellenspektroskopie?“. Michael lächelte und versuchte den komplizierten Sachverhalt anschaulich zu beschreiben. „Du kennst einen Kreisel aus Kindertagen. Stell Dir die Achse als den Vektor der Magnetisierung (Abb. 3) vor ... okay, okay also einen Pfeil, dessen Länge die Stärke und Richtung des resultierenden Magnetfeldes angibt. Bei Anregung mit einem externen Magnetfeld und der richtigen Mikrowellenfrequenz (im GHz-Bereich) kannst Du diesen Kreisel in eine resonante Präzessionsbewegung versetzen. Diese Resonanz detektiert man gleichzeitig mit dem Mikrowellenfeld äußerst empfindlich. Wir konnten zeigen, dass wir ein einzelnes Fe-Oxid Nanowürfelchen mit einer Kantenlänge von etwa 20 nm vermessen können. Aus dieser Art von Messung können wir

quasi alle magnetischen Kenngrößen des Partikels ableiten.“ Viktor brummte ein paar Anweisungen in sein SMAGPhone und zeigte Anna stolz ein paar Bilder. „Hier siehst Du den Magnetisierungsvektor (Abb. 3) wie er in einem äußeren effektiven Magnetfeld B_{eff} präzidiert und hier ist der sogenannte Mikroresonator als Skizze (Abb. 4) gezeigt. Der Innendurchmesser



(3) Bewegung des Magnetisierungsvektors M (schwarzer Pfeil) in einem effektiven Magnetfeld B_{eff} . Charakterische Bewegungs- und Dämpfungsrichtungen, wie sie in Form von mathematischen Kreuzprodukten aus der Landau-Lifschitz-Gibert Gleichung abgeleitet werden, sind skizziert. Quelle: AG Farle



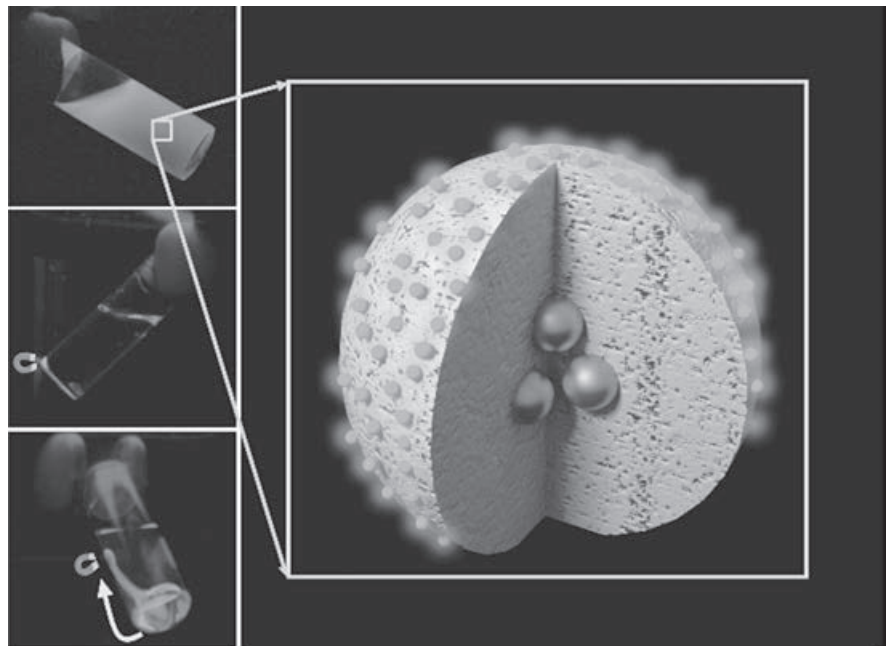
(4) Skizze eines Mikrowellen-Mikroresonators wie er in der Arbeitsgruppe von Dieter Suter (TU Dortmund) entwickelt worden ist. Ein winziger Permalloy-Nanomagnet wurde von der Gruppe des Autors zur Vermessung der Spinwellen in einem solchen Nanoelement lithographisch eingeschrieben. Mittels einer Lasertechnik, die die Arbeitsgruppe von Daniel Hägele (Ruhr-Universität Bochum) können weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Quelle: AG Farle

dieses „Omega“ ist nur etwa 10 Mikrometer und der Füllfaktor wird dadurch so groß, dass man einzelne magnetische Partikel messen kann. Und des Weiteren kann man mit einem Laser weitere Manipulationen und ergänzende Messungen durchführen.“ „Gut auswendig gelernt ...“ stupste sie ihn an.

„Aber hast Du denn auch die Bilder von den tollen Anwendungen, von denen Michael damals geschwärmt hat?“ „Na klar,“ und er brummte wieder in sein SMAG-Phone. „Hier, schau mal. Ein rot leuchtendes magnetisches Nanopartikelchen (Abb. 5). Der innere Kern besteht aus Fe-Oxid, welches durch eine Silizium-Oxid-Hülle vor Umwelteinflüssen geschützt ist. Außen sind dann winzige (2 nm Durchmesser) leuchtende CdTe-Cluster aufgebracht, die wiederum mit einer sehr dünnen Siliziumoxid-Schicht geschützt sind. Millionen von diesen bi-funktionalen Teilchen schwimmen in dem kleinen Glasfläschchen, das schwer zu erkennen ist. Aufgrund ihres Magnetismus kannst Du die Bewegung dieser Teilchen nun auch durch Magnetfelder steuern. Die Idee ist, diese Teilchen in niedriger Dosierung beispiels-

weise in den Blutkreislauf zu bringen. Durch geschickt angeordnete Magnetfelder können diese Teilchen mittels magnetischer Kräfte gezielt an Orten im Körper angereichert



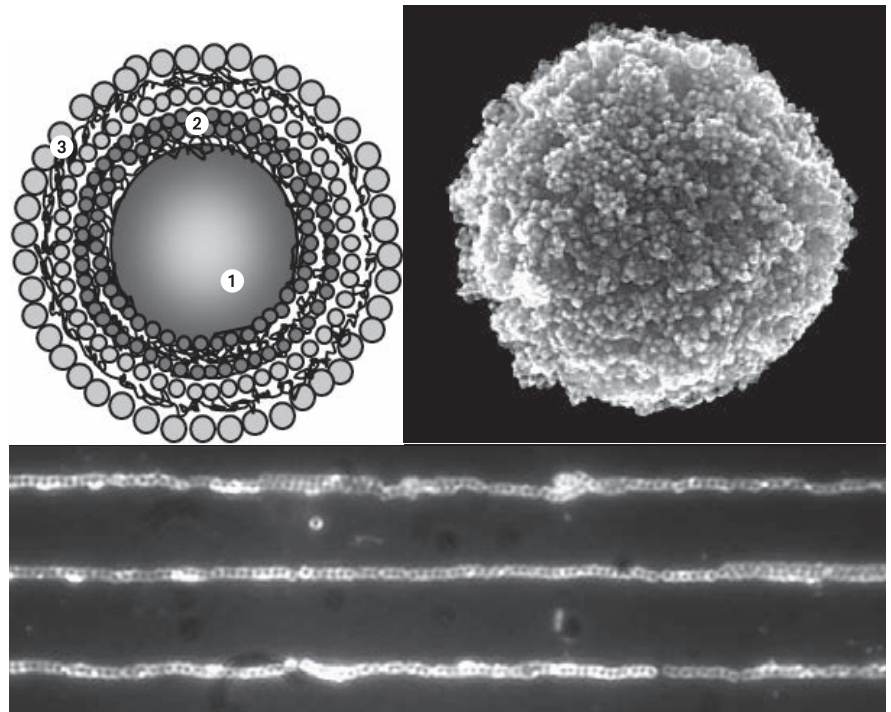
(5) Magnetische leuchtende Nanopartikel mit einem Durchmesser von 100 nm. Die linke kleine Bildserie zeigt von oben nach unten, dass die Partikel zunächst vollständig in der Lösung dispergiert sind, bei Anlegen eines magnetischen Gradientenfeldes den Feldlinien folgen und aggregieren und anschließend mit dem von außen angelegten Magneten an verschiedene Orte im Gläschchen geführt werden können. Das große Bild zeigt ein Schema des Aufbaus eines Partikels: Fe-Oxid-Kügelchen bilden einen Kern, der von Siliziumoxid umhüllt ist, auf dem leuchtende CdTe-Cluster aufgebracht sind.

Quelle: AG Farle

werden, wo sie dann zu therapeutischen Zwecken aktiviert werden können. Andersherum können sie auch diagnostisch eingesetzt werden. Wenn die Partikel mit spezifischen Biomolekülen, die sich an kranke Zellen andocken, dekoriert sind, würde man aus den resultierenden Magnetfeldern die Position der Zellen im Körper bestimmen können – und dies schon im Frühstadium des Auftretens solcher Zellen.“

„Wow, jetzt bin ich beeindruckt!“ strahlte Anna. „Deine grauen Zellen funktionieren ja noch ganz gut.“ Hast wohl doch zu sehr an Deinem Fe-Oxid-Partikel-Cocktail genippt?!“ frotzelte sie, und beide lachten laut, da sie sich an Michaels Geschichte erinnerten, das Ende des letzten Jahrtausends das National Institute of Health in den USA ein Projekt gefördert hatte, dass erste Ergebnisse, dass sich Ratten nach Injektion von Fe-Oxid-Nanopartikeln die Wege zur Nahrung in einem Labyrinth leichter merken konnten, bestätigen sollte.

„Oh, hier ist noch ein tolles Bild“ sagte Viktor. „Magnetische Kapseln, die leuchten: Man kann sie heutzutage mit Kosmetika oder Arzneistoffen füllen und durch äußere Magnetfelder im Körper manipulieren und auch kontrolliert öffnen. Somit sind sukzessive Lieferungen von Arzneimitteln in erkrankte Regionen des menschlichen Körpers möglich ohne neue Medikamentenaufnahme. So ähnlich muss die Schmerzlinderung vorhin funktioniert haben. Mittels des Mikrowellenfeldes aus unserem SMAGPhone wurde die Kapsel aktiviert und entließ eine kleine Dosis des Therapeutikums.“ Anna war beeindruckt über das Erinnerungsvermögen ihres Mannes. Während der Wein ein wohliger wärmendes Gefühl in ihrem Körper erzeugte, fiel ihr eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der magnetischen Hybride ein. „Liebling, weißt Du noch, dass Michael davon schwärmte, dass diese Partikel auch zum lokalen Heizen verwendet werden können. Er nannte diese Methode Hyperthermie, glaube ich. Er erzählte, dass man mit hochfrequenten Magnetfeldern diese Partikel im Körper nicht-invasiv erhitzen könnte – also ohne das restliche Gewebe zu schädigen. Krebszellen, die mit den Nanomagnetten dekoriert würden, wären dann lokal zerstörbar – einfach den kranken Zellen ein Fieber vermitteln (43° C). Und er sagte auch, dass schon 2010 erste erfolgreiche Tests in einem Klinikum in Berlin durchgeführt worden sind.“ „Ja, unglaublich diese magnetischen Nanohybride: Man kann sie steuern, als Marker zur Identifizierung kranker Zellen und als Transportmittel für Medikamente einsetzen und mittels externer Magnetfelder nicht-invasiv aktivieren. Und man kann sie heiß machen“, fasste sie zusammen und wurde still, während sie an ihrem Wein nippte. Viktor hingegen hatte bei dem Wort „heiß“ noch eine weitere liebevolle Assoziation während sein Blick auf seiner Frau ruhte. Hatte Michael



(6) Man sieht im linken Bild die Skizze des Aufbaus einer magnetischen Kapsel. Ein zunächst vorhandener Polystyrolkern ① wird mit einer chemischen Technik lagenweise mit Fe-Oxid Partikeln ② bedeckt. Anschließend werden lagenweise plasmonisch leuchtende Gold Partikel ③ aufgebracht. Im letzten Schritt kann der Polystyrol Kern in einem Plasmaperiodenverfahren ausgelöst und die Partikelhülle stabilisiert werden. Die Hohlkugel mit einem wählbaren Außendurchmesser von 200 bis 1000 nm ist fertig. Das rechte Bild zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines realen Partikels. Im unteren Bild ist gezeigt, dass sich diese Partikel in einem äußeren Magnetfeld zu Ketten anordnen.

Quelle: AG Farle

nicht auch mal erwähnt, dass diese Technik auch zur Verbrennung von körpereigenen Fettzellen geeignet sein könnte? Es muss wohl funktionieren, schmunzelte er und nahm seine Frau wie schon in den letzten 50 Jahren anerkennend in den Arm. Leise ließen sie den Abend in Erinnerungen an die phantastischen Visionen ihres Freundes, die tatsächlich teilweise eingetreten waren, ausklingen.

Summary

Magnetic core-shell nanoparticles with sizes ranging from a few nanometers to microns facilitate new controlled diagnostic and therapeutic schemes in biomedical technologies. This article looks at the future developments from the perspective

of a couple living in the year 2040. If you share the optimism which the author expresses through this article, please believe in and support the fundamental research activities going on around the world.

Danksagung

Dieser Artikel wäre ohne die großartige Zusammenarbeit mit Kolleg*innen an verschiedensten Orten weltweit und die großzügige Förderung durch MERCUR, die DFG und die EU nicht möglich gewesen. Gleichzeitig danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in meiner Arbeitsgruppe für die vielen Anregungen und exzellente Forschung. Ohne sie wären diese Seiten leer. Auch meiner Frau und Familie danke ich, dass sie sich meine Phantasien oftmals ungeduldig, aber schmunzelnd beim Glas Wein abends angehört, und mich trotz vieler Stunden der Abwesenheit immer unterstützt und in Phasen der Misserfolge wieder aufgebaut haben.

Der Autor

Michael Farle studierte Physik an der Freien Universität Berlin. 1984 erhielt er sein Diplom, 1989 promovierte er dort. Es folgte ein Aufenthalt als Senior Research Assistant am Materials Science Department and IBM Almaden Research Center der Stanford University. 1993 forschte er an der Universität Strassbourg. Von 1994 bis 1999 war Farle Dozent an der Freien Universität wo er sich 1998 in Experimenteller Physik habilitierte. Es folgte bis 2002 eine Zeit als Professor an der TU Braunschweig, bevor er dann Professor an der Universität Duisburg-Essen wurde. Michael Farle war DFG- und Fulbright-Stipendiat, erhielt ein Stipendium der Volkswagen-Stiftung und den Karl-Scheel-Preis der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin. Er hat große DFG- und EU-Verbundprojekte (mit-)geleitet und ist Mitglied des Editorial Boards des Journal of Magnetism and Magnetic Materials sowie der Materials Research Letters.

Derzeitig ist er Mitglied im Forschungsrat der Universitätsallianz Ruhr und Vorsitzender des Fachverbandes Magnetismus.



Silber findet heutzutage Einsatz in einer Vielzahl von Anwendungen wie antibakteriellen Beschichtungen von Mobiltelefonen, Kühlschränken, Türklinken, antibakteriell wirksamen Kosmetika und geruchshemmenden Textilien und Sprays. Insbesondere Silber in Form von Nanopartikeln hat in den letzten 20 Jahren eine zunehmende Prominenz erlangt. In diesem Artikel geht es um Silber als antibakteriellen Wirkstoff.

Silberdotierte Calciumphosphat-Nanopartikel als antibakterielle Wirkstoffe

Synthese, Charakterisierung und biologische Wirkung

Von Matthias Epple, Hubert Kuhn, Bettina Siebers, Heinz Rehage,
Manfred Köller, Christina Sengstock

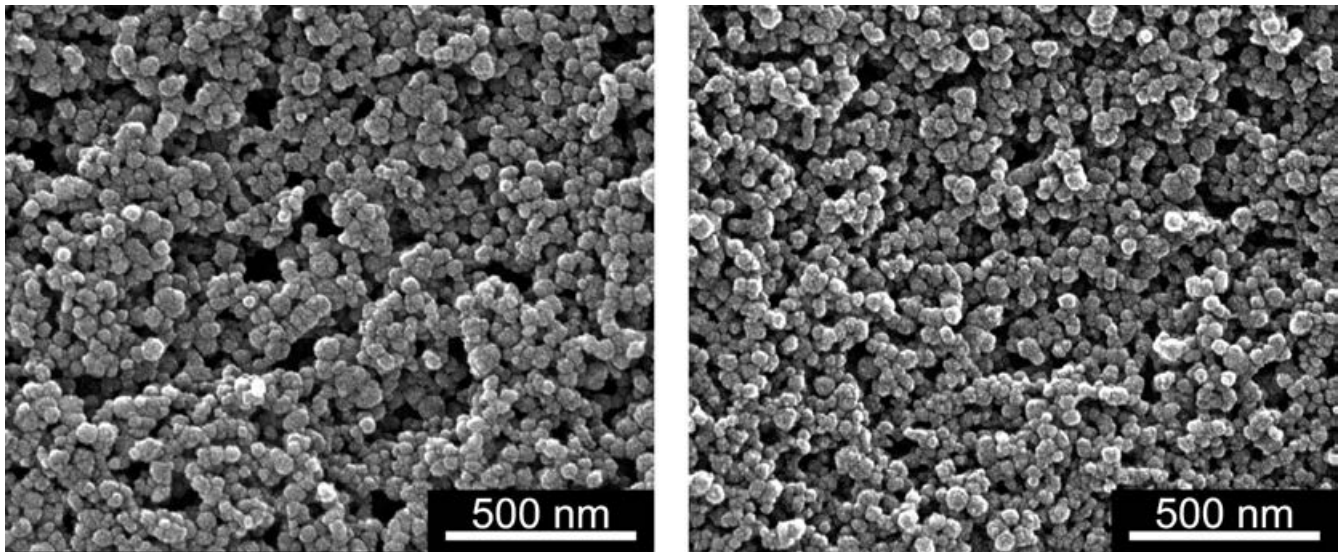
Das Element Silber wird seit mehr als 2000 Jahren aufgrund seiner antibakteriellen Wirkung geschätzt. Dabei ist es besonders wichtig, dass Silber in der Lage ist, Bakterien abzutöten und höhere Organismen (wie Menschen) weit weniger zu schädigen. Aus diesem Grund findet Silber heutzutage Einsatz in einer Vielzahl von Anwendungen wie antibakteriellen Beschichtungen (z. B. Mobiltelefone, Kühlschränke, Türklinken), antibakteriell wirksamen Kosmetika (z. B. Cremes, Spülungen, Zahnpasta) und geruchshemmenden Textilien (z. B. Socken, T-Shirts) und Sprays [1]. Insbesondere Silber in Form von Nanopartikeln hat in den letzten 20 Jahren eine zunehmende Prominenz

erlangt. Die Nanopartikel dienen dabei als Depot, um langsam Silberionen freizugeben [2].

Ziel des Projektes war die Synthese und Charakterisierung von silberdotierten Calciumphosphat-Nanopartikeln für den Einsatz als antibakteriellen Wirkstoff. Calciumphosphat wurde als Trägermaterial ausgewählt, da es als Mineral des menschlichen Knochens biologisch unbedenklich ist [3]. Die antibakterielle Wirkung von Silber ist, wie oben beschrieben, schon seit langem bekannt, allerdings bestehen auch Bedenken aufgrund der zytotoxischen Wirkung von Silber auf das umgebende Gewebe [4]. Durch die Kombination von Silber mit nanopartikulärem Calciumphos-

phat sollte eine Verringerung der notwendigen Dosis erreicht werden, um somit eine optimale Wirkung (maximale Schädigung von Bakterien und minimale Schädigung für den Menschen) zu erreichen. Die grundlegende Untersuchung der biologischen Wirkung von Silberionen und Silbernanopartikeln war ebenfalls Gegenstand des Vorhabens. Die Bearbeitung erfolgte in einem Konsortium aus fünf Gruppen, die die Bereiche Synthese, Zellbiologie, Modellierung, Charakterisierung und Mikrobiologie abdeckten.

Durch ein von uns entwickeltes Fällungsverfahren wurde nanopartikuläres Calciumphosphat hergestellt, mit und ohne Silber-Anteil. Die entstandenen Partikel waren



(1) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von undotierten (links) und silberdotierten (rechts) Calciumphosphat-Nanopartikeln.
Quelle: Alexander Peetsch, Matthias Eppe, Essen.

etwa 50 bis 60 Nanometer (nm) klein (Abb. 1). Der Zusatz von Silber beeinflusste die Partikelgröße dabei nicht. Damit sie in Gegenwart von Wasser nicht aggregierten, wurden sie mit einem biologisch verträglichen Polymer (Carboxymethylcellulose) umhüllt. Dieses führt zu einer negativen Ladung der Partikel, die sich dadurch gegenseitig abstoßen. So entstanden stabile kolloidale Dispersionen, in denen sich die Nanopartikel nicht absetzten. Nur so war eine gründliche Untersuchung der biologischen Wirkung auf Zellen und Bakterien möglich [5].

Um die Wirkung der hergestellten Partikel besser zu verstehen, haben wir die antibakterielle Wirkung von Silberionen, Silbernanopartikeln und silberdotierten Calciumphosphat-Nanopartikeln an den Bakterienstämmen *Escherichia coli* und *Staphylococcus aureus* als typischen Vertretern von Gram-negativen und Gram-positiven Keimen untersucht [2,5]. Zusätzlich wurde die biologische Wirkung auf humane mesenchymale Stammzellen (hMSC) und periphere mononukleäre Blutzellen (PBMC) verfolgt [2,5]. Wir wollten dabei die erwünschte toxische Wirkung gegen Bakterien mit der unerwünschten toxischen Wirkung gegen humane Zellen (eukaryotische Zellen) ver-

gleichen. Da im Zelllabor Bakterien und eukaryotische Zellen normalerweise in unterschiedlichen Nährmedien kultiviert werden, mussten wir die Kulturbedingungen für Bakterien und Zelllinien vereinheitlichen. Ansonsten wären mögliche Unterschiede vom Einfluss des geänderten Kulturmediums überlagert gewesen.

Die minimale hemmende Konzentration (MHK) und die minimale bakterizide Konzentration (MBK) Konzentrationen wurden für das wasserlösliche Salz Silberacetat (Positivkontrolle) sowie für silberdotierte Calciumphosphat-Nanopartikel bestimmt. Die Negativkontrollen (undotierte Calciumphosphat-Nanopartikel und Carboxymethylcellulose) zeigten dabei keine Hemmung des Bakterienwachstums. Ein deutlicher konzentrationsabhängiger Effekt auf MHK und MBK war jedoch in Gegenwart von Silberacetat und den silberdotierten Calciumphosphat-Nanopartikeln zu beobachten. Hierbei war *E. coli* deutlich empfindlicher gegenüber Silber als *S. aureus*, was vermutlich auf die unterschiedliche Zellwand-Architektur der beiden Bakterienarten zurückzuführen ist.

Die beobachtete Wirkung von silberdotierten Calciumphosphat-Nanopartikeln beziehungsweise Silberacetat (MHK, MBK) gegenüber

E. coli und *S. aureus* lag in einem ähnlichen Bereich (0,5–7,5 ppm Silber, je nach Bedingungen), der auch für eukaryotische Zellen beobachtet wurde (1–2,5 ppm Silber, je nach Zelltyp und Bedingungen). Ähnliche Ergebnisse wurden für Silbernanopartikel erhalten. Insgesamt fanden wir, dass das therapeutische Fenster für Silber schmäler ist, als normalerweise angenommen wird. Dabei spielt die Quelle des Silbers (Salz, silberdotiertes Calciumphosphat-Nanopartikel, Silber-Nanopartikel) keine wesentliche Rolle [2,5]. Das bedeutet, dass die Beeinträchtigung von humanen Zellen bei nur wenig höherer Konzentration als bei der erfolgt, bei der Bakterien geschädigt werden. Somit sind beim Einsatz von Silber, beispielsweise in permanenten Implantaten, neben bakteriziden Effekten auch Schädigungen des umgebenden Gewebes zu erwarten.

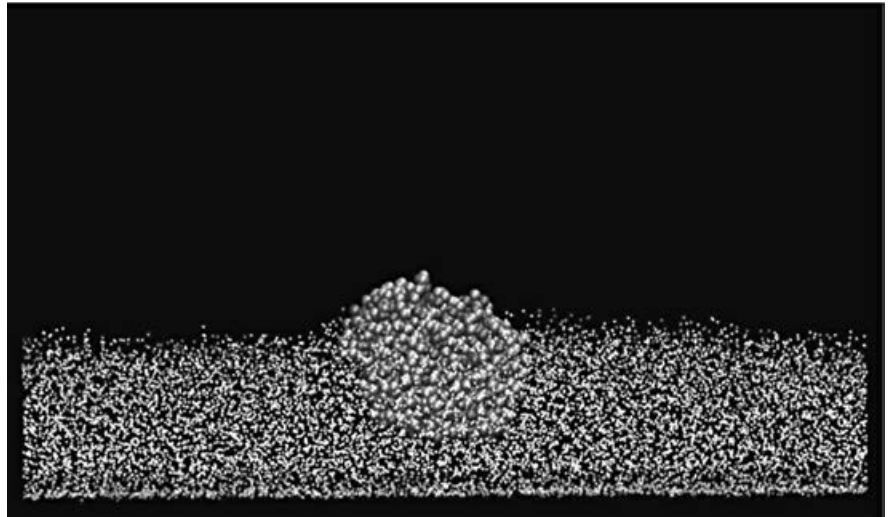
Das Zellwachstum und somit auch die Wirksamkeit der silberdotierten Calciumphosphat-Nanopartikel konnte auch anhand des Wärmeflusses beobachtet werden. Lebende Bakterien produzieren Wärme, die mit empfindlichen Kalorimetern gemessen werden kann. Damit hat man eine direkte Methode zur Verfolgung der Wirkung von Substanzen, die das Bakterienwachstum

hemmen. Die isotherme Mikrokalorimetrie erlaubt es somit, die Stoffwechselaktivität in hoher zeitlicher Auflösung unter einheitlichen Bedingungen zu betrachten und so zusätzliche Informationen über den Wachstumsverlauf zu gewinnen (Abb. 2).

Die Ergebnisse zeigen einen stimulierenden Einfluss der undotierten Calciumphosphat-Nanopartikel auf das Wachstum der Bakterien. Offenbar nehmen die Bakterien das Calciumphosphat zusammen mit den Zusatzstoffen (Carboxymethylcellulose, Trehalose) als zusätzlichen Nährstoff auf. Weiterhin konnte eine zeitliche Verzögerung des Wachstums durch vergleichsweise geringe Silberkonzentrationen (0,61 und 1,25 ppm) beobachtet werden.

Die biologische Wirkung von Silberionen, Silbernanopartikeln und silberdotierten Calciumphosphat-Nanopartikeln wurde mit unterschiedlichen humanen Zellen untersucht: Humane mesenchymale Stammzellen (hMSC) und periphere mononukleäre Blutzellen (PBMC) [2,5].

Eine Konzentration von 2,5 ppm Silber stellte sich bei den silberdotierten Calciumphosphat-Nanopartikeln als letal heraus, sowohl für hMSC als auch für PBMC. 1,25 ppm



(3) Molekulare Fragment-Dynamik eines Calciumphosphat-Nanopartikels, das in eine Lipid-Doppelschicht (Modell für eine Zellmembran) einsinkt.
Quelle: Annemarie Fiethen, Hubert Kuhn, Essen.

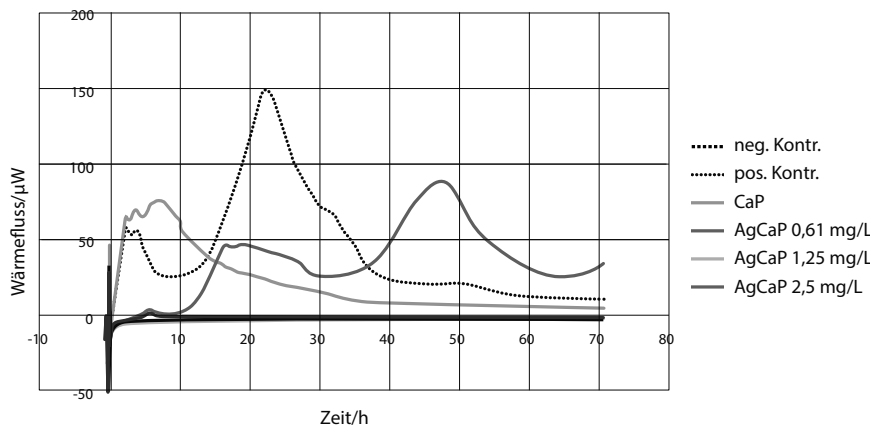
Silber zeigten hingegen keinen Einfluss auf die Viabilität von humanen mesenchymalen Stammzellen.

Bei den Blutzellen (PBMC) wurde mit steigender Silberkonzentration (ab 1,25 bis 2,5 ppm) bei Inkubation mit silberdotierten Calciumphosphat-Nanopartikeln eine verstärkte Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies (*reactive oxygen species*; ROS) gemessen. Die Nanopartikel wurden auch von Zellen aufgenommen. Die konzentrationsabhängige Aufnahme von

Farbstoff-markierten Calciumphosphat-Nanopartikeln konnte mittels Durchflusszytometrie (FACS) gezeigt werden.

Die Aufnahme der Nanopartikel wurde mittels der sogenannten Molekularen Fragment-Dynamik (MFD) auch in einer aufwändigen Computersimulation dargestellt [6]. Die Zellmembran besteht dabei aus drei verschiedenen Phospholipiden, das Calciumphosphat-Nanopartikel aus einem festen Calciumphosphat-Kern und einer Beschichtung aus dem Polymer Carboxymethylcellulose. Diese Bestandteile werden in kugelförmige Fragmente ähnlicher Größe unterteilt. Diese sind in der Simulation durch Federn verbunden, die dem Hooke'schen Gesetz gehorchen. Außerdem werden Parameter berechnet, die spezifisch für die Wechselwirkung der einzelnen Fragmente untereinander sind, und ein Maß für die Abstoßung der Fragmente darstellen.

Während der Simulation bildet sich eine stabile Doppelschicht mit einer Dicke von 8 nm aus. Dies ist konsistent mit der Literatur. Im Verlauf der Simulation wird deutlich, dass das Nanopartikel in die Membran einsinkt, sie jedoch nicht durchdringt. Sowohl die Membran als auch das Partikel bleiben bei dem Vorgang stabil (Abb. 3).



(2) Wärmefluss von *E. coli* DH5 α -Bakterienkulturen in LB-Medium unter verschiedenen Wachstumsbedingungen über einen Zeitraum von 72 Stunden (h). Jedes Experiment beginnt bei t=0, das positive Signal nach oben ist ein Maßstab für die metabolische Aktivität der Bakterien. Die Negativkontrolle enthielt keine Bakterien, die Positivkontrolle enthielt eine freie Bakterienkultur. In Anwesenheit der undotierten Calciumphosphat-Nanopartikel (CaP) und der silberhaltigen Calciumphosphat-Nanopartikel (AgCaP) wird der Stoffwechsel deutlich beeinflusst.

Quelle: Christian Strötges, Heinz Rehage, Dortmund.

Zusammenfassung

Bakterielle Infektionen stellen weiterhin eine große klinische Herausforderung dar, die durch das Auftreten von Resistenzen zunehmend problematischer wird. Der Einsatz von Silber als antibakteriellem Stoff findet daher ein zunehmendes Interesse. Durch die Kombination von Silber mit dem biologisch sehr gut verträglichen Calciumphosphat konnten Nanopartikel erzeugt werden, die eine gute antibakterielle Wirkung zeigen. Allerdings ergaben eingehende Untersuchungen, dass das Silber nicht nur für Bakterien, sondern auch für humane Zellen und somit für das gesunde Gewebe schädlich ist. Dies konnte auch für Silbersalze und für Nanopartikel aus reinem Silber gezeigt werden.

Dieser unerwartete Befund erfordert eine Neubewertung von Silber im Einsatz gegen bakterielle Infektionen.

Summary

Due to the occurrence of resistencies, bacterial infections are becoming increasingly difficult to treat and therefore represent a major clinical challenge. The application of silver as an antibacterial agent is therefore becoming increasingly popular. By combining silver with the biocompatible material calcium phosphate, we synthesized nanoparticles with good antibacterial action. However, a thorough analysis revealed that silver is not only toxic for bacteria, but for human cells too, i.e. healthy tissue. This was also the case for silver salts and for nanoparticles consisting of pure silver. This unexpected result requires a re-evaluation of silver as an agent against bacterial infections.

Anmerkungen/Literatur

- [1] S. Chernousova, M. Epple, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, *52*, 1636–1653.
- [2] C. Greulich, D. Braun, A. Peetsch, J. Diendorf, B. Siebers, M. Epple, M. Koller, *RSC Adv.* 2012, *2*, 6981–6987.
- [3] W. Habraken, P. Habibovic, M. Epple, M. Bohner, *Mater. Today* 2016, *19*, 69–87.
- [4] J. K. Schluesener, H. J. Schluesener, *Arch. Toxicol.* 2013, *87*, 569–576.
- [5] A. Peetsch, C. Greulich, D. Braun, C. Stroetges, H. Rehage, B. Siebers, M. Koeller, M. Epple, *Coll. Surf. B: Biointerfaces* 2013, *102*, 724–729.
- [6] A. Truszkowski, K. van den Broek, H. Kuhn, A. Zielesny, M. Epple, *J. Chem. Inform. Model.* 2015, *55*, 983–997.

Die Autor*innen

Nach seinem Chemiestudium promovierte **Matthias Epple** 1992 an der Technischen Universität Braunschweig. Nach Postdoktorandenaufenthalten in Seattle (USA) und Cambridge (Großbritannien) habilitierte er sich 1997 an der Universität Hamburg. 1998 vertrat er einen Lehrstuhl für Festkörperchemie an der Universität Augsburg und wurde im Jahr 2000 an die Ruhr-Universität Bochum berufen. Seit 2003 ist er Inhaber des Lehrstuhls für Anorganische Chemie an der Universität Duisburg-Essen. Matthias Epple arbeitet an der Schnittstelle zwischen Festkörperchemie und Biologie, insbesondere in den Gebieten Biomaterialien, Biomineralisation und Nanomedizin. Er war von 2008 bis 2011 Dekan der Fakultät für Chemie, von 2010 bis 2013 Vorsitzender der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien und von 2012 bis 2016 gewählter DFG-Fachkollegiat in den Fachkollegien Materialwissenschaft und Werkstofftechnik sowie Medizintechnik.

Hubert Kuhn absolvierte sein Studium an der Universität Münster und promovierte 1992 im Fachgebiet Theoretische Organische Chemie. Nach einer beruflichen Tätigkeit bei der Industrie-und-Handelskammer in Wuppertal im Bereich Umweltchemie wechselte er 1995 an die Universität Essen. Dort gründete er zusammen mit Heinz Rehage eine Molecular Modelling-Arbeitsgruppe. Seine Forschungsschwerpunkte liegen in der Anwendung von Computersimulationen in der Kolloidchemie. Im Jahr 2002 gründete Kuhn zusammen mit Wissenschaftler*innen der damaligen Universität Essen die CAM-D Technologies GmbH, die sich mit Molecular Modelling Computersimulationen im Zusammenhang von Auftragsforschung beschäftigt. Das Unternehmen führt Projekte in Kooperation mit der chemischen Industrie durch, vor allem für materialwissenschaftliche Fragestellungen. Darüber hinaus beschäftigt sich Hubert Kuhn mit Molecular Modelling-Software-Entwicklungen und der Entwicklung von Wirkstoffen zur Schadstoffabsorption sowie mit mikro- und nanostrukturierten Schadstoffabsorbentien. Seit

2008 ist Hubert Kuhn in der Anorganischen Chemie der Universität Duisburg-Essen in der Arbeitsgruppe von Matthias Epple als Gastwissenschaftler tätig. Sein Hauptinteresse sind molekulare Dynamik- und mesoskopische Computersimulationen von komplexen molekularen Systemen in wässriger Lösung und Grenzflächeneigenschaften von Polymeren und Tensiden sowie das molekulare Strukturverhalten von Biomolekülen. Er beschäftigt sich intensiv mit fluiden Materialien und Aggregationsprozessen.

Nach Abschluss ihres Biologiestudiums promovierte **Bettina Siebers** 1995 im Fach Mikrobiologie an der Universität-GH Essen. Im Anschluss an einen einjährigen Forschungsaufenthalt (1998–1999) am Virginia Tech (Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA) und die Geburt ihrer Tochter (2001) habilitierte sie sich 2003 in Mikrobiologie an der Universität Duisburg-Essen. Im Februar 2008 wurde sie als Professorin für „Molekulare Enzymtechnologie und Biochemie“ in das Biofilm Centre der Fakultät Chemie an der Universität Duisburg-Essen berufen. Neben allgemein mikrobiologischen Fragestellungen widmet sich Bettina Siebers insbesondere der Entschlüsselung des Stoffwechsels in „Hitze liebenden“ Archaea, Vertretern der Dritten Domäne des Lebens, die Temperaturen über 80°C benötigen, um zu wachsen. Ziel ist es, die zelluläre Antwort auf sich verändernde Kohlenstoffquellen oder Stressbedingungen zu verstehen sowie neue Enzyme mit Anwendungspotential in der Biotechnologie zu isolieren. Bettina Siebers ist seit 2008 Gleichstellungsbeauftragte der Fakultät für Chemie und seit 2007 Koordinatorin verschiedener internationaler Verbundprojekte (SulfoSYS, SulfoSYSBIOTEC, HotSysAPP).

Heinz Rehage studierte Chemie an der TU Clausthal und der Universität Göttingen. 1982 wurde er bei Heinz Hoffmann an der Universität Bayreuth mit einer Arbeit zu „Rheologischen Untersuchungen an viskoelastischen Tensidlösungen“ promoviert. Außerdem forschte er am Collège de France (u. a. bei Pierre-Gilles de Gennes). 1989 habilitierte er sich in Physikalischer Chemie. 1991 wurde er auf die Hans-Goldschmidt-Stiftungsprofessur an das Institut für Physikalische Chemie der Universität Essen berufen. 2004 übernahm Heinz Rehage den Lehrstuhl für Physikalische Chemie II an der Universität Dortmund. Von 1989 bis 1992 wurde er in den Werner-von-Siemens-Ring berufen. Von 1994 bis 1996 war er Sprecher der DFG-Graduiertenkollege „Verbesserung des Wasserkreislaufs urbaner Gebiete zum Schutz von Boden und Grundwasser“ und 2002/03 von „Reaktivität im oberflächennahen Bereich“. Von 1998 bis 2000 war Rehage Mitglied der IUPAC-Kommission „Oils, Fats and Derivatives“, seit 2000 ist er Associate Member der IUPAC Commission 160 („Colloid and Surface Chemistry including Catalysis“). Von 2009 bis 2012 war er Dekan der Fakultät Chemie der TU Dortmund.

Nach dem Biologie-Studium promovierte **Manfred Köller** 1988 mit einer externen Arbeit der Medizinischen Fakultät in der Biologischen Fakultät der Ruhr-Universität Bochum. 1995 habilitierte er sich in der Medizinischen Fakultät für die Fächer Experimentelle Mikrobiologie und Infektionsimmunologie. Seit 1997 ist er Leiter der Chirurgischen Forschung im Berufsgenossenschaftlichen Universitätsklinikum Bergmannsheil in Bochum. Manfred Köllers zentrale Forschungsgebiete sind dabei Biomaterialforschung und Stammzellforschung im Rahmen der regenerativen Medizin. Im Jahr 2002 wurde er zum Außerplanmäßigen Professor der Ruhr-Universität Bochum ernannt.

Im Juni 2008 schloss **Christina Sengstock** (Mitarbeiterin der Chirurgischen Forschung im Berufsgenossenschaftlichen Universitätsklinikum Bergmannsheil Bochum) ihre Promotion in der IGB an der Ruhr-Universität Bochum im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP1313 „Nano-Bio-Response“ ab. Für ihre Promotion erhielt sie im November 2011 den Dissertationspreis der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien. Im Mai 2015 wurde sie von der Ruhr-Universität Bochum zur Juniorprofessorin für Experimentelle Regenerative Medizin und Nano-Biomaterialforschung ernannt. Ihre aktuellen Schwerpunkte zielen auf den Einsatz körpereigener Stammzellen für neue Therapien zum Beispiel bei traumatischen Rückenmarksverletzungen oder kritischen Frakturheilungsstörungen sowie auf die Entwicklung innovativer Biomaterialien, die durch Nanostrukturierung antibakterielle Eigenschaften gewinnen sollen.

ERSCHIENEN

UNIKATE-Ausgaben 1992 bis 2015

1 Medizin

Krebsforschung (1992). Federführung: Manfred F. Rajewsky. 69 Seiten (vergr.).

ISBN 3-934359-01-9

2/3 Kommunikation

Design (1993). Federführung: Vilim Vasata. 121 Seiten (vergr.).

ISBN 3-934359-02-7

4/5 Naturwissenschaft

Umweltforschung: Globale Risiken (1994). Federführung: Günter Schmid. 117 Seiten (vergr.).

ISBN 3-934359-04-3

6/7 Geisteswissenschaft

Fremdsein: Historische Erfahrungen (1995). Federführung: Paul Münch. 173 Seiten.

ISBN 3-934359-06-X

8 Geisteswissenschaft

20 Jahre "poet in residence" (1996). Federführung: Jürgen Manthey. 90 Seiten.

ISBN 3-934359-08-6

9 Bildung durch Wissenschaft?

Ein Kolloquium (1997). Federführung: Justus Cobet, Klaus Klemm. 137 Seiten (vergr.).

ISBN 3-934359-09-4

10 Medizin

25 Jahre Transplantationsmedizin in Essen (1998). Federführung: Friedrich W. Eigler. 113 Seiten.

ISBN 3-934359-10-8

11 Naturwissenschaften

Physik: Unordnung und Selbstähnlichkeit (1999). Federführung: Fritz Haake. 108 Seiten.

ISBN 3-934359-11-6

12 Wirtschaft

Die Europäische Union im Zeichen des Euro (1999). Federführung: Dieter Schmitt. 120 Seiten.

ISBN 3-934359-12-4

13 Materialwissenschaft

Grundlagen für die Technik der Zukunft (2000). Federführung: Günter Schmid. 130 Seiten.

ISBN 3-934359-13-2

14 Europäische Gesellschaft

Annäherung an einen Begriff (2000). Federführung: Wilfried Loth. 96 Seiten.

ISBN 3-934359-14-0

15 Klinische Onkologie

Fortschritte in der Tumorbekämpfung (2001). Federführung: Herbert Rübben. 56 Seiten.

ISBN 3-934359-15-9

16 Erfahrung

Über den wissenschaftlichen Umgang mit einem Begriff (2001). Federführung: Paul Münch. 104 Seiten.

ISBN 3-934359-16-7

17 Design & Neue Medien

Kommunikationsgestaltung für eine global vernetzte Gesellschaft (2002). Federführung: Norbert Bolz. 100 Seiten.

ISBN 3-934359-17-5

18 Wirtschaftsinformatik

Wissensmanagement und E-Services (2002). Federführung: Heimo H. Adelsberger. 88 Seiten.

ISBN 3-934359-18-3

19 Umwelt Ruhr

Vitalität einer Region I (2002). Federführung: Wilfried Loth. 142 Seiten.

ISBN 3-934359-19-1

20 Herz-Kreislaufmedizin

Experimentelle und klinische Kardiologie (2003). Federführung: Gerd Heusch. 70 Seiten.

ISBN 3-934359-20-5

21 Geisteswissenschaften

Religion und Gewalt (2003). Federführung: Hubertus Lutterbach. 98 Seiten.

ISBN 3-934359-21-3

22 Medizin

Neurowissenschaften (2003). Federführung: Dietmar Stolke. 120 Seiten.

ISBN 3-934359-22-1

23 Ingenieurwissenschaft

Bauwesen – Ein Leistungsspektrum (2004). Federführung: Jörg Schröder. 120 Seiten.

ISBN 3-934359-23-X

24 Bildungswissenschaften

Bildungsforschung nach PISA (2004). Federführung: Klaus Klemm. 132 Seiten.

ISBN 3-934359-24-8

25 Medizin

Unsere Hormone (2005). Federführung: Klaus Mann. 110 Seiten.

ISBN 3-934359-25-6

26 Germanistik

Arbeit an/in der Kultur (2005). Federführung: Rüdiger Brandt. 110 Seiten.

ISBN 3-934359-26-4

27 Medizin: Immunologie

Das Immunsystem – Freund oder Feind? (2006). Federführung: C. Hardt, H. Grosse-Wilde. 110 Seiten.

ISBN 3-934359-27-2

28 Neue Medien

Interaktivität und Ubiquität (2006). Federführung: Edgar Heineken. 98 Seiten.

ISBN 3-934359-28-0

29 Wirtschaftswissenschaften

Empirische Wirtschaftsforschung (2007). Federführung: Walter Assenmacher. 98 Seiten.

ISBN 978-3-934359-29-1

30 Essen im Blick

Ein interdisziplinärer Streifzug (2007). Federführung: Heiko Schulz. 124 Seiten.

ISBN 978-3-934359-30-7

31 Ingenieurwissenschaften

Computersimulationen: Von Nano bis Giga (2007). Federführung: Dieter Hänel, Andrés Kecskeméthy. 124 Seiten.

ISBN 978-3-934359-31-4

32 Naturwissenschaften

Physik: Energieumwandlungen an Oberflächen. Federführung: Dietrich von der Linde. 128 Seiten.

ISBN 978-3-934359-32-1

33 Mathematik

Eine lebendige Wissenschaft (2008). Federführung: Axel Klawonn. 128 Seiten.

ISBN 978-3-934359-33-8

34 Geschichtswissenschaft

Europa: Geschichte und Kultur (2009). Federführung: Wilfried Loth. 144 Seiten.

ISBN 978-3-934359-34-5

35 Natur-/Geisteswissenschaften

Sterben, Tod – und dann? (2009). Federführung: Dieter Bingmann, Hubertus Lutterbach. 112 Seiten (vergr.).

ISBN 978-3-934359-35-2

36 Naturwissenschaften/Medizin

Kernmagnetische Resonanz (2009). Federführung: Christian Mayer. 70 Seiten.

ISBN 978-3-934359-36-9

37 Naturwissenschaften/Medizin

Nano meets Bio (2010). Federführung: Günter Schmid. 90 Seiten.

ISBN 978-3-934359-37-6

38 Geistes-/Gesellschaftswissenschaften

Beiträge zur „Ruhr 2010“ (2010). Federführung: Jörg Engelbrecht. 106 Seiten.

ISBN 978-3-934359-38-3

39 Ingenieurwissenschaften

Herausforderung Elektromobilität (2011). Federführung: Ferdinand Dudenhöffer. 114 Seiten.

ISBN 978-3-934359-39-0

40 Social Sciences

Comparative, International, Transnational (2011). Federführung: Karen Shire. 140 Seiten.

ISBN 978-3-934359-40-6

41 Geschlechterforschung

Blick hinter die Kulissen (2012). Federführung: Maren A. Jochimsen. 132 Seiten.

ISBN 978-3-934359-41-3

42 Translationale Krebsforschung

Auf dem Weg zu neuen Therapien (2012). Federführung: Angelika Eggert. 150 Seiten.

ISBN 978-3-934359-42-0

43 NanoEnergie

Materialentwicklung für eine nachhaltige Energieversorgung (2013). Federführung: Christof Schulz, Marion Franke. 150 Seiten.

ISBN 978-3-934359-43-7

44 Medizin

50 Jahre Universitätsklinikum: Highlights aus der Forschung (2013). Federführung: Gerd Heusch, Raimund Erbel. 146 Seiten (vergr.).

ISBN 978-3-934359-44-4

45 Fusionen

Was sagen die Fakultäten? (2014). Federführung: Ursula Renner-Henke, Patrick Eiden-Offe. 150 Seiten.

ISBN 978-3-934359-45-1

46 Patente

Motivation für die Wissenschaft? (2014). Federführung: Stefanie Peschel, Oliver Locker-Grütjen. 82 Seiten.

ISBN 978-3-934359-46-8

47 Globale Kooperationsforschung

Transdisziplinäre und transkulturelle Perspektiven (2015). Federführung: Tobias Debiel. 98 Seiten.

ISBN 978-3-934359-47-5

in Vorbereitung:

49 Mehrsprachigkeit im Ruhrgebiet

Federführung: Katja Francesca Cantone, Anna Moraitis

ABONNEMENT

Die UNIKATE im Abonnement

Ob im Bereich der Kommunikation, der Wirtschaft, der Medizin, der Ökonomie oder der Ökologie – im Zeitalter globaler Vernetzung sind wissenschaftliche Erkenntnisse zur entscheidenden Zukunftsinvestition geworden. Gleichzeitig führte der weltweite Zuwachs an Wissen zu immer feiner differenzierten Fächern, Disziplinen und Fachsprachen: die Wissenschaften erscheinen zunehmend unübersichtlicher und hermetischer.

Mit den UNIKATEN hat sich die Universität Duisburg-Essen die Aufgabe gestellt, Sie in verständlicher Form regelmäßig und unmittelbar aus der Forschungspraxis heraus über die aktuellen Entwicklungen in Wissenschaft und Forschung zu informieren – mit Ergebnissen und Erklärungen aus erster Hand.



ABONNEMENT

Bezugsadresse

Vorname, Name _____

Straße/Postfach _____

PLZ, Ort _____

Bestellung

- Hiermit abonniere ich die UNIKATE für 1 Jahr (2 Ausgaben) zum Preis von 12,50 € inkl. Versandkosten. Das Abonnement verlängert sich automatisch um 1 Jahr (2 Ausgaben), wenn es nicht im laufenden Abonnementzeitraum gekündigt wird.
- Bitte senden Sie mir die bereits erschienene Ausgabe _____ der UNIKATE zum Einzelbezugspreis von 7,50 € einschl. Porto (für Abonnenten 5,- €).
- Ich bin Abonnent/Abonnentin.

Datum _____ Unterschrift _____

Die Bestellung kann durch Mitteilung an die Heinrich-Heine Buchhandlung, Viehofer Platz 8, 45127 Essen innerhalb von 7 Tagen widerrufen werden. Es gilt das Datum des Poststempels.

Datum _____ Unterschrift _____

Zahlungsweise

- Ich zahle per Bankeinzug zu Lasten meines Kontos Nr. _____ bei _____ BLZ _____

Wenn mein Konto die erforderliche Deckung nicht aufweist, besteht seitens des kontoführenden Instituts keine Verpflichtung zur Einlösung.

Datum _____ Unterschrift _____

- Bitte schicken Sie mir eine Rechnung. Ich überweise den Betrag.

Per Post oder Fax an:

Heinrich-Heine Buchhandlung · Viehofer Platz 8 · 45127 Essen · Tel.: (0201) 820700 · Fax: (0201) 8207016

H I N W E I S E

Die UNIKATE

Schon 1992 verfolgte die Universität Essen das Konzept, die Öffentlichkeit mit der Herausgabe des damals noch ESSENER UNIKATE genannten Magazins für Wissenstransfer tiefgehend über die an der Hochschule erzielten Ergebnisse in Forschung und Lehre zu informieren. In einer Zeit, in der sich Wissenschaft wie auch akademisch interessierte Leserschaft in hohem Maße ausdifferenziert haben, soll dieses Magazin für Wissenstransfer die an der Universität erarbeiteten Informationen in differenzierter Weise widerspiegeln und – klassisch aufbereitet – der Öffentlichkeit themenzentriert transparent machen.

Im Mittelpunkt jeder Ausgabe stehen die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler der Universität Duisburg-Essen mit ihren Ori-

nalbeiträgen und -berichten. Die Ausgaben orientieren sich dabei an den Herausforderungen, vor denen einzelne Fächer gegenwärtig stehen, wie auch an aktuellen wissenschaftlichen Zeitfragen, zu denen eine Universität insgesamt und nicht zuletzt aufgrund ihres öffentlichen Auftrags Stellung beziehen sollte.

Die UNIKATE erscheinen ausschließlich in Form von Themenheften; bisher hat sich die Reihe unter anderem mit der Krebsbehandlung, der Herz-Kreislaufmedizin, den Entwicklungen im Kommunikations- und Industrial Design, den globalen ökologischen Risiken, dem Kräfteverhältnis zwischen Bildung und Wissenschaft, der Chaosphysik, den Materialwissenschaften, dem Lebensraum Ruhrgebiet, der sich herausbildenden europäischen Gesellschaft und der Bildungsforschung nach PISA beschäftigt.

Durch die Konzentration auf jeweils ein Fachgebiet oder ein interdisziplinär ausgeleuchtetes Thema können wissenschaftliche Sachverhalte breiter dargestellt und komplexe Zusammenhänge fächerübergreifend verständlich erläutert werden.

Die UNIKATE werden vom Rektorat der Universität Duisburg-Essen in einer Auflage von derzeit 4.500 Exemplaren herausgegeben. Ansprechpartner für alle redaktionellen Belange sowie für Vertrieb und Anzeigenverwaltung ist das SSC – Science Support Centre an der Universität Duisburg-Essen. Das Magazin ist zum Preis von 7,50 € im Buchhandel erhältlich. Im Abonnement (zwei Ausgaben pro Jahr, 12,50 €) sind die UNIKATE über die Heinrich-Heine-Buchhandlung, Viehofer Platz 8, 45127 Essen zu beziehen.

UNIKATE

IMPRESSUM

Herausgegeben mindestens zweimal jährlich vom Rektorat der Universität Duisburg-Essen, 45117 Essen.

Auflage: 10.000

Redaktions- und Verlagsanschrift:

UNIKATE
Universität Duisburg-Essen/Wissenschaftsverlag
SSC
Science Support Centre
45117 Essen
Tel.: 02 01/1 83-32 54
Fax: 02 01/1 83-46 94
E-Mail: unikate@uni-duisburg-essen.de

Wissenschaftlicher Beirat:

Prof. Dr. Sigrid Elsenbruch, Prof. Dr. Eckart Hasselbrink, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kaiser, Prof. Dr.-Ing. Wojciech Kowalczyk, Prof. Dr. Renate Martinsen, Prof. Dr. Christoph Marx, Prof. Dr. Ludwig Mochty, Prof. Dr.-Ing. Jörg Schröder, Prof. Dr. Astrid Westendorf

Federführung der Ausgabe 48:

Ralf Drautz, Jörg Schröder, Wolfgang Tillmann

Redaktion: Dr. Barbara Bigge (verantwortl.)

Korrektorat: Catharina Yacoub

Layout: Malte Belau

Gestaltungskonzept: Prof. Vilim Vasata

Fotos: Max Greve, max.greve@gmx.de

Druck: Asterion GmbH

Buchhandels- und Abonnementvertrieb:

Heinrich-Heine-Buchhandlung,
Viehofer Platz 8, 45127 Essen;
Tel.: 02 01/820 70-0; Fax: 820 70-16;
E-Mail: heine.buchhandlung@t-online.de

Einzelverkaufspreis (Buchhandel): 7,50 €

Abonnement (2 Hefte/Jahr, inkl. Versand): 12,50 €

Die UNIKATE finden Sie im Internet unter:

www.uni-duisburg-essen.de/unikate

Gedruckt auf chlorfreiem Papier. Nachdruck und Reproduktion von Text, Fotos und Grafiken nur nach Abstimmung mit der Redaktion. Die Redaktion bemüht sich regelmäßig, die Rechteinhaber von veröffentlichten, jedoch nicht selbst erstellten Bild- und Grafikbeiträgen zu ermitteln und die Rechte abzugelten. Bei nicht zu ermittelnden oder inkorrekt angegebenen Nachweisen bitten wir um Nachsicht. Alle Rechte vorbehalten.

ISBN: 978-3-934359-48-2

ISSN: 1869-3881

© Universität Duisburg-Essen
Gerichtsstand: Essen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

tu technische universität
dortmund