

Elektronenmikroskopie an nanostrukturierten Energiematerialien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Kammerer, Jochen Andreas

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2021

Hauptreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer

Korreferent: Prof. Dr. Rasmus R. Schröder

1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Energiematerialien elektronenmikroskopisch untersucht um ihre Struktur-Eigenschaften-Wechselwirkung aufzuklären. Die untersuchten Materialsysteme sind Mg- / MgH₂-Nanopartikel (NP) zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff sowie die photoaktiven Schichten organischer Solarzellen, sog. *Bulk-Heterojunctions* (BHJs). Anhand ihrer funktionellen Signale konnten materialspezifische Fragestellungen beantwortet werden, die zur Verbesserung der Energiematerialien beitragen. Außerdem wurden bestehende Analysemethoden verbessert und neue eingeführt.

Mittels *in situ*-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde die radio-lytische Dehydrogenierung der MgH₂-NP visualisiert. Die Dehydrogenierung wird durch eine nanolamellare Mischung von (301)_β-Zwillingen und γ-MgH₂ beschleunigt. Dieses Phasengemisch bildet sich intrinsisch während der Hydrogenierung der anisotropen, mechanisch eingeschränkten NP. Basierend auf diesen Ergebnissen wird erstmals ein Mechanismus zur Bildung der metastabilen γ-Phase vorgeschlagen: Die Volumenausdehnung während der Hydrogenierung führt zu Druckspannungen. Diese bewirken die plastische Verformung des β-MgH₂ durch Zwillingsbildung. Die Zwillinge sind Keimbildner für die γ-Nanolamellen. Dieser Mechanismus beruht auf der inhärenten Volumenausdehnung während der Hydrogenierung und besitzt somit das Potential, γ-MgH₂ bei jeder Rehydrogenierung neu zu bilden.

Zusätzlich wurde der primäre Degradationsmechanismus der untersuchten NP identifiziert: Durch die Volumenschrumpfung während der Dehydrogenierung bilden sich Kavitäten durch Mg-Diffusion. Das kombinierte Wissen um den Degradationsmechanismus der NP und den Bildungsmechanismus von γ -MgH₂ kann in Zukunft zyklenstabile NP mit verbesserter Dehydrogenierung ermöglichen.

Für hocheffiziente BHJs ist der Mechanismus der Ladungstrennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche die aktuell wichtigste Fragestellung. Um diesen Mechanismus zu verstehen muss die Morphologie der BHJs nicht nur hochauflösend abgebildet werden, sondern auch die Donor- und Akzeptor-Materialien akkurat unterschieden werden. In vorausgehenden Arbeiten hat sich im TEM die Kombination aus Elektronenenergieverlustspektroskopie und einem überwachten multivariaten statistischen Analyseansatz (verallgemeinert *Machine Learning*) bewährt. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass der überwachte Ansatz einen *Bias* einführt. Der in dieser Arbeit vorgestellte unüberwachte Ansatz überwindet diesen *Bias* und verbessert die Segmentierungen. Dieser rationalisierte *Ensemble Clustering*-Ansatz (EC) erzielt robustere Ergebnisse als einzelne Clusteralgorithmen und verbessert die Toleranz gegenüber Signalrauschen. In Verbindung mit dem nichtlinearen Dekompositionsalgorithmus UMAP wird die Toleranz gegenüber Rauschen weiter verbessert und die Toleranz gegenüber nichtlinearen experimentellen Einflüssen erhöht. Dieser Ansatz (UMAP+EC) lässt sich ohne weitere Anpassungen auf andere multispektrale Daten übertragen.

Die experimentellen Einflüsse auf die Elektronenenergieverlustspektren – und damit auf die Segmentierung – wurden anhand von synthetischen Daten untersucht. Besonders die Signalmischung durch Signaldelokalisierung und die z-Projektion im TEM wirken sich negativ auf die Analyse aus. Mit diesem Vorwissen wurden frühere Ergebnisse unter der Verwendung von UMAP+EC teilweise neu interpretiert: Im Gegensatz zu den weniger effizienten Fullerenakzeptor-BHJs bilden die aktuelleren Nichtfullerenakzeptor-BHJs mit dem Donorpolymer PBDB-T und dem Akzeptormolekül ITIC im thermisch ausgelagerten Zustand keine Mischphase. Mit diesem

Befund lässt sich der Mechanismus der Ladungstrennung an den Donor-Akzeptor-Grenzflächen bestimmter Nichtfullerenakzeptor-Systeme besser verstehen.

Einen experimentellen Ansatz um die Signalmischung zu reduzieren, bietet die Ultraniederspannungsrasterelektronenmikroskopie (ULVSEM). Durch die deutlich verringerten Primärenergien (<200 eV) reduziert sich das Wechselwirkungsvolumen von Elektronen und Probe drastisch. Für diese Arbeit stand der ULVSEM-Prototyp Zeiss DELTA zur Verfügung, der erstmals ULVSEM und die Elektronenspektroskopie verbindet. Die Grundlagen zur Elektronenspektroskopie im ULV-Bereich sind bisher kaum erforscht. Ebenso sind die experimentellen Rahmenbedingungen im Prototypenmikroskop kaum bekannt. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst experimentelles Grundlagenwissen erarbeitet, das das Feld der Elektronenspektroskopie im ULV-Bereich weiter erschließt: Topographieeffekte, Oberflächenadsorbate sowie die Anisochromatizität des DELTA-Detektors beeinflussen die Spektren am stärksten. Unter ihrer Berücksichtigung konnte die Oberflächenmorphologie von FA- und NFA-BHJs auf der einzähnigen Nanometerskala mit UMAP+EC visualisiert werden. Für eine ausgelagerte PBDB-T:ITIC-BHJ wurde eine Mischphase erneut ausgeschlossen.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	1
2 Abkürzungen	1
3 Einleitung	5
4 Materialien	11
4.1 Magnesium- / Magnesiumhydridnanopartikel aus Elektronenstrahlolithographie	12
4.1.1 Das System Magnesium / Magnesiumhydrid	13
4.1.2 Magnesiumnanopartikel für dynamische plasmonische Anwendungen	16
4.1.3 Magnesium als Feststoffspeicher für Wasserstoff	22
4.1.4 <i>In situ</i> -TEM-Untersuchungen	39
4.2 Organische Solarzellen – <i>Bulk-Heterojunctions</i>	43
4.2.1 Aufbau von <i>Bulk-Heterojunctions</i>	45
4.2.2 Fundamentale Prozesse in organischen Solarzellen	50
4.2.3 Auswirkungen auf den Photostrom und Füllfaktor	53
4.2.4 Auswirkungen auf die Spannung	55
4.2.5 Auswirkung auf die Langzeitstabilität	57
4.2.6 Charakterisierung der Morphologie	59
4.3 Zusammenfassung	67

5 Methoden	69
5.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	70
5.1.1 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	73
5.1.2 Elektronenbeugung	76
5.1.3 Amplitudenkontrast	78
5.1.4 Phasenkontrast	84
5.1.5 Elektronentomographie	91
5.2 (Ultraniederspannungs-)Rasterelektronen- mikroskopie ((ULV)SEM)	93
5.2.1 Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Elektronenspektroskopie	95
5.2.2 Ultraniederspannungsrasterelektronenmikroskopie (ULVSEM)	101
5.3 Multivariate statistische Analyse (MSA) ortsaufgelöster Elektronenspektren	105
5.3.1 Dekompositionen an multispektralen Daten in der EM	107
5.3.2 Clusteranalyse an multispektralen Daten in der EM	115
5.3.3 Rationalisiertes <i>Ensemble Clustering</i> (EC)	118
5.4 Zusammenfassung	121
6 Ergebnisse und Diskussion	125
6.1 Magnesium / Magnesiumhydrid: Dehydrogenierungsdynamik und strukturelle Einflüsse	128
6.1.1 Charakterisierung der Nanopartikel im aufgedampften Zustand	129
6.1.2 Charakterisierung der Nanopartikel im hydrogenierten Zustand	132
6.1.3 <i>In situ</i> -Untersuchung der Dehydrogenierung mittels EELS	139
6.1.4 <i>In situ</i> -Untersuchung der Dehydrogenierung mittels ESI	141
6.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse	146
6.1.6 Diskussion der Ergebnisse	149
6.1.7 Zusammenfassung und Ausblick	158

6.2 Segmentierung von <i>Bulk-Heterojunctions</i> mittels MSA und TEM-ESI-Spektren	161
6.2.1 Parameterstudie an synthetischen Daten	162
6.2.2 Anwendung auf reale Datensätze	179
6.2.3 Diskussion der Ergebnisse	188
6.2.4 Zusammenfassung und Ausblick	194
6.3 Segmentierung von <i>Bulk-Heterojunctions</i> mittels ULVSEM-ESI-Spektren	196
6.3.1 Voraussetzungen für eine erfolgreiche Segmentierung	197
6.3.2 Segmentierung mittels ortsaufgelöster Elektronenspektroskopie	210
6.3.3 Diskussion der Ergebnisse	217
6.3.4 Zusammenfassung und Ausblick	224
7 Perspektiven	227
8 Experimentalteil	235
8.1 Probenpräparation	236
8.1.1 Magnesium- / Magnesiumhydridnanopartikel	236
8.1.2 <i>Bulk-Heterojunctions (BHJs)</i>	237
8.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	239
8.2.1 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	240
8.2.2 Elektronenspektroskopische Bildgebung (ESI)	243
8.2.3 Elektronenbeugung	245
8.2.4 Elektronentomographie	248
8.3 Ultraniederspannungsralelektronenmikroskopie (ULVSEM)	249
8.4 Multivariate Statistische Analyse (MSA)	250
8.4.1 <i>Local Low Rank Denoising (LLR)</i>	251
8.4.2 Unüberwachte Segmentierungen	252

9 Liste der Veröffentlichungen	255
10 Danksagung	259
Literaturverzeichnis	261
Anhang	307
A Magnesium / Magnesiumhydrid: Dehydrogenierungsdynamik und strukturelle Einflüsse	I
A.1 Untersuchung der unbekannten Phase in den Beugungsbildern	I
A.2 Vergleich von ESI mit und ohne Objektivblende	VIII
A.3 EELS- und ESI-Signale von MgO und Si ₃ N ₄	X
A.4 Ausschluss von Strahlenschaden als Ursache der Kavitätenbildung	XI
B Segmentierung von <i>Bulk-Heterojunctions</i> mittels MSA	XIII
B.1 Parameterstudie an synthetischen Daten	XIII
B.2 Segmentierung von FA-BHJs mittels TEM-ESI-Spektren	XIV
B.3 Segmentierung von NFA-BHJs mittels TEM-ESI-Spektren	XXII
B.4 Segmentierung von BHJs mittels ULVSEM-ESI-Spektren	XXVI

2. Abkürzungen

A	(Elektronen-)Akzeptor
Abb.	Abbildung
AC	Agglomeratives Clusterverfahren (engl. <i>Agglomerative Clustering</i>)
AE	Auger Elektronen
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>Atomic Force Microscopy</i>)
ATEM	Analytische Transmissionselektronenmikroskopie
B	Helligkeit (Parameter DELTA) (engl. <i>Brightness</i>)
BHJ	<i>Bulk-Heterojunction</i>
BSE	Rückgestreute Elektronen (engl. <i>Backscattered Electrons</i>)
C	Kontrast (Parameter DELTA) (engl. <i>Contrast</i>)
CL	Kathodolumineszenz (engl. <i>Cathodoluminescence</i>)
CT	engl. <i>Charge-Transfer-Komplex</i>
CTF	Kontrastübertragungsfunktion (engl. <i>Contrast Transfer Function</i>)
D	(Elektronen-)Donor

DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>Density Functional Theory</i>)
EC	engl. <i>Ensemble Clustering</i>
ED	Elektronenbeugung (engl. <i>Electron Diffraction</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
EEL	Elektronenenergieverlust (engl. <i>Electron Energy Loss</i>)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)
EM	Elektronenmikroskopie
ESI	Elektronenspektroskopische Bildgebung (engl. <i>Electron Spectroscopic Imaging</i>)
FA	Fullerenakzeptor
FF	Füllfaktor
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (engl. <i>Fast Fourier Transformation</i>)
GISAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall (engl. <i>Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering</i>)
GIWAXS	Großwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall (engl. <i>Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering</i>)
ICA	Unabhängigkeitsanalyse (engl. <i>Independent Component Analysis</i>)
ITO	Indium-Zink-Oxid (engl. <i>Indium Tin Oxide</i>)
k _x	Tausendfache Vergrößerung (Parameter DELTA)
LLE	<i>Linear Locally Embedding</i>
LLR	<i>Local Low Rank Denoising</i>
LV	Niederspannung engl. <i>Low Voltage</i>
M	Metall

MSA	Multivariate statistische Analyse
NBD	Nanostrahlelektronendiffraktion (engl. <i>Nano Beam Electron Diffraction</i>)
NEXAFS	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. <i>Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure</i>)
NFA	Nichtfullerenakzeptor
NMA	engl. <i>Non-Negative Matix Factorization</i>
NP	Nanopartikel
OSC	Organische Solarzelle (engl. <i>Organic Solar Cell</i>)
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl. <i>Principle Component Analysis</i>)
PCE	Effizienz (Solarzelle) (engl. <i>Power Conversion Efficiency</i>)
SE	Sekundärelektronen
SEM	Rasterelektronenmikroskopie oder Rasterelektronenmikroskop (engl. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl. <i>Signal-to-Noise Ratio</i>)
SS	Rastergeschwindigkeit (Parameter DELTA) (engl. <i>Scan Speed</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie oder Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
SVA	Auslagerung in Lösungsmittelatmosphäre (engl. <i>Solvent Vapour Annealing</i>)
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie oder Transmissionselektronenmikroskop
ULV	Ultraniederspannung (engl. <i>Ultra Low Voltage</i>)

ULVSEM	Ultraniederspannungsralektronenmikroskopie (engl. <i>Ultra Low Voltage Scanning Electron Microscopy</i>)
UMAP	engl. <i>Uniform Manifold Approximation and Projection</i>
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>Ultraviolet Photon Spectroscopy</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

3. Einleitung

Die Welt steht im Klimawandel. Ein entscheidender Erfolgsfaktor, um der Erderwärmung entgegen zu wirken, ist die Reduzierung des CO₂-Ausstoßes. Eine der Schlüsseltechnologien ist die Solarenergie – eine beinahe unerschöpfliche Alternative zu fossilen Brennstoffen. Im Vergleich zu konventionellen, anorganischen Solarzellen bieten organische Solarzellen (OSCs) aufgrund ihrer komplementären Eigenschaften zahlreiche Vorteile und neue Anwendungsmöglichkeiten. OSCs sind flexibel und semitransparent. Sie lassen sich auf eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächen aufbringen und produzieren auch bei schlechten Lichtverhältnissen Strom.¹

Neben der Erzeugung von erneuerbaren Energien benötigt eine nachhaltige Energiewende ebenfalls Strategien für die Energiespeicherung und den Transport. Als potentiell CO₂-neutraler Energieträger bietet sich Wasserstoff an.² Wasserstoff verfügt als leichtestes Element über die höchste gravimetrische Energiedichte. Allerdings sind zur Speicherung von elementarem Wasserstoff niedrige Temperaturen oder hohe Drücke notwendig, was seine Handhabung aufwendig und mitunter gefährlich macht.³ Diese Herausforderungen können durch die Speicherung im festen Medium bewältigt werden. Mg erfüllt als eines der wenigen Materialien die nötigen Voraussetzungen. Es ist leicht, nicht toxisch, allgemein verfügbar und die Wasserstoffaufnahme ist reversibel.⁴

Sowohl für die Wasserstoffspeicherung mit Mg-Materialien als auch für OSCs spielen Nanostrukturierung und Grenzflächeneffekte eine entscheidende Rolle. Die photoaktiven Schichten der effizientesten OSCs bestehen aus sogenannten Bulk-Heterojunctions (BHJs). Letztere setzen sich aus einem Gemisch aus organischen, halbleitenden Elektronendonoren (D) und Elektronenakzeptoren (A) zusammen. Typischerweise werden D-Polymeren und kleine A-Moleküle verwendet. Seit einiger Zeit werden die fullerenbasierten Akzeptoren (FAs) von kleinen organischen Molekülen (NFAs, engl. Non-fullerene Acceptors) abgelöst. Mit NFA-BHJs wurde die aktuelle Rekordeffizienz von <18 % erreicht.⁵ Die D-Polymeren und A-Moleküle sind häufig nur schlecht ineinander löslich und bilden getrennte D- und A-reiche Domänen. Diese Nanomorphologie bestimmt maßgeblich die Effizienz der OSCs.⁶ Somit ist die Visualisierung der Morphologie für eine Optimierung der OSCs unerlässlich.

Mg besitzt zwar herausragende Eigenschaften für die Wasserstoffspeicherung, allerdings muss seine Dehydrogenierung für eine breite Anwendbarkeit verbessert werden. Die Dehydrogenierung findet bei Normaldruck ab einer Temperatur von ca. 300 °C statt.⁷ Um diese Temperatur weiter zu verringern und die Handhabung sowie Energieeffizienz der Speichermodule zu verbessern, ist es notwendig das Magnesiumhydrid thermodynamisch zu destabilisieren. Zusätzlich müssen kinetische Barrieren verringert werden um die Dehydrogenierung zu beschleunigen. Ansätze sind hier der Einsatz von Legierungen, Nanokompositen mit Katalysatoren, die Nanostrukturierung der Materialien sowie die Stabilisierung von metastabilen Phasen.⁸⁻¹⁵ Eine besondere Herausforderung ist die Stabilisierung der Nanostrukturen bei den hohen Dehydrogenierungstemperaturen und gleichzeitigen Volumenänderungen von ca. 31 % von MgH₂ zu Mg.¹⁴

Neben der Wasserstoffspeicherung werden ähnliche Strukturen für dynamische plasmonische Bauteile verwendet. Der Metall-Dielektrikumsübergang von Mg zu MgH₂ erlaubt das An- und Abstellen der plasmonischen Wechselwirkung mit sichtbarem Licht.¹⁶ Diese Nanopartikel (NP) zeigen dieselben Anforderungen wie die Nanostrukturen zur Wasserstoffspeicherung: Mög-

lichst rasche (De)Hydrogenierung und den Erhalt der Ausgangsstrukturen. Zum Verständnis der Dehydrogenierungseigenschaften ist daher die genaue Kenntnis der Nanostrukturen erforderlich.

Damit befinden sich sowohl die für Mg-Materialien als auch die für BHJs relevanten Strukturen auf der Nanometerskala. Dies macht hochauflösende Methoden notwendig um die Struktur-Eigenschafts-Wechselwirkung der Energiematerialien aufzuklären. Allerdings ist eine optimale Auflösung alleine nicht ausschlaggebend. Zusätzlich müssen die unterschiedlichen auftretenden Phasen (Mg und MgH₂ bzw. die D- und A-Domänen) diskriminiert werden. Durch die Kombination von hoher Auflösung und spektroskopischer Information hat sich für beide Materialsysteme die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bewährt. Materialkontrast kann dabei durch unterschiedliche Elektronenenergieverlustsignale erzeugt werden.^{17,18} Die unterschiedlichen Signale beruhen auf den chemischen Bindungen des Materials und spiegeln somit direkt dessen Eigenschaften wider.¹⁹ Daher werden sie als funktionelle Signale bezeichnet. Diese funktionellen Signale werden in der vorliegenden Arbeit ausgenutzt um materialspezifische Fragestellungen zu beantworten.

Für das System Mg / MgH₂ wird die *in situ*-Dehydrogenierungsdynamik im TEM abgebildet. So werden strukturelle Einflüsse auf die Dehydrogenierung und Degradation der NP identifiziert. Der primäre Degradationsmechanismus der nanostrukturierten Magnesiumpartikel ist die Kavitätenbildung durch Mg-Diffusion. Die Dehydrogenierung wird kinetisch und thermodynamisch durch eine nanolamellare Phasenmischung aus (301)_β-Zwillingen und γ-MgH₂ verbessert. Für die metastabile γ-Phase wird erstmals ein Entstehungsmechanismus vorgeschlagen. Die Volumenausdehnung während der Hydrogenierung führt zu starken Druckspannungen in den mechanisch beschränkten anisotropen NP. Diese Druckspannung führt zur plastischen Verformung des β-MgH₂ durch Zwillingsbildung. Die Zwillinge wirken als Keimbildner für die metastabile γ-Hochdruckphase, die durch die verbleibende Druckspannung stabilisiert wird. Da dieser Mechanismus auf der intrinsischen Volumenausdehnung während der Hydrogenierung beruht,

bietet dieser das Potential, $\gamma\text{-MgH}_2$ bei jeder Hydrogenierung neu zu bilden. In Kombination mit dem identifizierten Degradationsmechanismus können davon ausgehend Nanomaterialien mit verbesserter Dehydrogenierung und erhöhter Zyklustabilität für dynamische plasmonische Anwendungen und die Wasserstoffspeicherung entwickelt werden.

Für aktuelle NFA-BHJs muss vor allem der Mechanismus der Ladungstrennung an den D-A-Grenzflächen geklärt werden.²⁰ Dafür ist z. B. eine verlässliche Visualisierung der D- und A-reichen Domänen an deren Grenzfläche notwendig. Dabei stellt die Ähnlichkeit der funktionellen Signale der D- und A-Systeme eine fundamentale Herausforderung dar. Für ihre Diskriminierung hat sich die Kombination von Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) mit multivariaten statistischen Analysemethoden (MSA) – oder verallgemeinert *Machine Learning* – bewährt.^{18,21,22}

Durch einen verbesserten MSA-Ansatz werden in der vorliegenden Arbeit neue Einblicke in die Grenzflächen von NFA-BHJs erlangt. Diese werden durch eine systematische Untersuchung an synthetischen Spektren gestützt. Dabei wird gezeigt, dass vor allem die Signalmischung an den Grenzflächen zu Fehlinterpretationen führen kann. Mit diesem Wissen werden frühere TEM-Ergebnisse zu FA- und NFA-BHJs teilweise neu interpretiert, sodass genauere Aussagen bezüglich der Grenzflächen getroffen werden können.

Im TEM stellt die Projektion der dreidimensionalen Probe in ein zweidimensionales Bild ein weiteres Problem dar, das methodisch bedingt zur Signalmischung beiträgt. Daher wird als zusätzliche Methode die Ultr niederspannungs rasterelektronenmikroskopie (ULVSEM, engl. *Ultra Low Voltage Scanning Electron Microscopy*) zur Untersuchung von organischen BHJs etabliert. Diese verspricht aufgrund der geringeren Primärenergie der Strahlelektronen (<200 eV) reine Oberflächensensitivität und verringerte Signalmischung an den Grenzflächen. Für die vorliegende Arbeit wurde das Prototypengerät Zeiss DELTA²³ verwendet. Es vereint erstmals die Hochauflösung im ULV-Bereich mit der Elektronenspektroskopie in einem Rasterelektronenmikroskop. Als funktionelle Signale stehen die Spektren der Sekundär- (SE) und rückgestreuten Elektronen (BSE, engl. *Backscattered*

Electrons) zur Verfügung. Mit dem entwickelten MSA-Ansatz ermöglichen diese funktionellen Signale eine Visualisierung der Morphologie im Nanometerbereich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden aufgrund des geringen Vorwissens über die ULVSEM und die Elektronenspektroskopie im SEM im Allgemeinen sowie das Verhalten des Prototypengeräts im Speziellen erstmals die grundlegenden Voraussetzungen für eine erfolgreiche Segmentierung von ULVSEM-Elektronenspektrien erarbeitet.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst wird der aktuelle Stand der Wissenschaft zu den verwendeten Materialien und Methoden zusammengefasst. Daraus werden die Fragestellungen bezüglich der Energematerialsysteme, ihrer funktionellen Signale und ihrer Auswertung mittels MSA abgeleitet. Diese Fragestellungen werden im Ergebnis- und Diskussionsteil bearbeitet. Dieser ist in die Analyse der Dehydrogenierungsdynamik von MgH₂-NP, die Visualisierung der Morphologie von BHJs im TEM sowie die Visualisierung der Morphologie von BHJs im ULVSEM aufgeteilt. Abschließend werden diese in eine gemeinsame Perspektive gestellt. Der Experimentalteil ist nachgestellt.

4. Materialien

In diesem Kapitel sind die theoretischen Grundlagen der untersuchten Energiematerialien zusammengefasst. Diese sind:

- Magnesium- / Magnesiumhydridnanopartikel (NP) für die Feststoffspeicherung von Wasserstoff und dynamische plasmonische Anwendungen.
- BHJs – binäre Mischungen organischer Halbleiter als photoaktive Schichten in Solarzellen.

Die theoretischen Grundlagen der Funktion der Materialsysteme sowie der anwendungsspezifische Stand der Wissenschaft sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Dabei steht die Wechselwirkung zwischen ihren Eigenschaften und der Nanostrukturen, ihrer Phasenzusammensetzung und der Morphologie im Vordergrund. Abschließend werden die materialspezifischen Fragestellungen in einer kurzen Zusammenfassung extrahiert. Für das System Mg / MgH₂ stehen die Auswirkungen der Nanostrukturen und Phasenzusammensetzung auf die Dehydrogenierungsdynamik im Vordergrund. Für BHJs muss eine möglichst akkurate Abbildung der Phasengrenzen erreicht werden, um die Ladungstrennung aktueller Rekordsysteme zu verstehen.

4.1. Magnesium- / Magnesiumhydridnanopartikel aus Elektronenstrahlolithographie

Magnesium bildet durch die Aufnahme von Wasserstoff Magnesiumhydrid. Die Reversibilität der Wasserstoffaufnahme, die hohe gravimetrische Kapazität von 7,6 Gew% und die hohe Verfügbarkeit von Mg machen es zu einem attraktiven Material für die Feststoffspeicherung von Wasserstoff.^{4,14,24–26} Darüber hinaus macht es der Metall-Dielektrikumsübergang zwischen Mg und MgH₂ zum vielversprechenden Material für dynamische plasmonische Anwendungen.²⁷ In beiden Fällen werden dazu Mg- bzw. MgH₂-Nanostrukturen erforscht. Um die Materialien aber verlässlich und breit zur Anwendung zu bringen, muss sowohl eine möglichst schnelle (De)hydrogenierung erreicht werden, als auch deren Nanostrukturen während der (De)hydrogenierungzyklen reproduzierbar erhalten bleiben. Dies stellt durch die starke Volumenänderung während der Wasserstoffab- und Wasserstoffaufnahme und den dabei teilweise hohen Temperaturen von um die 300 °C eine fundamentale Herausforderungen dar.

Im Folgenden sind sowohl die grundlegenden Eigenschaften des Systems Mg / MgH₂, als auch die anwendungsspezifischen materialwissenschaftlichen Aspekte zur Wasserstoffspeicherung und für dynamische plasmonische Anwendungen zusammengefasst. Abgeschlossen wird das Kapitel durch einen Überblick über die bisherigen *in situ*-TEM-Untersuchungen zu Mg / MgH₂-NP.

4.1.1. Das System Magnesium / Magnesiumhydrid

Mg besitzt eine hexagonale Kristallstruktur mit der Punktgruppe $P6_3/mmc$ und den Gitterparametern $a = 0.320$ nm und $c = 0.520$ nm (siehe Abb. 4.1).²⁸ Mit Wasserstoff bildet es das stabile Hydrid MgH_2 . MgH_2 besitzt eine Bandlücke von ca. 5,6 eV²⁹ und eine ionisch-kovalent gemischten Bindungscharakter mit der Ladungsverteilung von $\text{Mg}^{1,91+}$ und $\text{H}^{0,26-}$.³⁰ Damit liegen die Mg-Atome beinahe vollständig und die H-Atome kaum ionisiert vor. Die thermodynamisch stabile Form $\beta\text{-MgH}_2^*$ besitzt die Kristallstruktur tetragonale Rutil mit der Punktgruppe $P4_2/mnm$ und den Gitterparametern $a = 0.452$ nm und $c = 0.302$ nm (siehe Abb. 4.1).³³ Zusätzlich besitzt MgH_2 mehrere Hochdruckkonfigurationen. Davon ist vor allem das metastabile $\gamma\text{-MgH}_2$ von Interesse, da sich dieses bei Umgebungsdruck nicht in das stabile $\beta\text{-MgH}_2$ umwandelt.³⁴ $\gamma\text{-MgH}_2$ besitzt die orthorombische $\alpha\text{-PbO}_2$ -Kristallstruktur mit der Punktgruppe $Pbcn$ und den Gitterparametern $a = 0.45$ nm, $b = 0.54$ nm and $c = 0.49$ nm.³¹.

Mg hydrogeniert bei hohem Wasserstoffdruck und hoher Temperatur zu MgH_2 . Typische Hydrogenierungstemperaturen reichen bei 2.4 bis 40 bar von 200 bis 400 °C.²⁵ Die Reaktionsschritte sind die Physisorption von Wasserstoff an der Mg-Oberfläche, dessen Dissoziation, Chemisorption und Diffusion in das Mg-Volumen²⁵, wobei sich eine interstitielle Festkörperlösung mit bis zu 0.4 Gew% H bildet ($\alpha\text{-MgH}_x$).³⁵ Aus der $\alpha\text{-MgH}_x$ -Phase heraus folgt die Keimbildung und das Wachstum von $\beta\text{-MgH}_2$. Die Umwandlung von $\alpha\text{-MgH}_x$ zu $\beta\text{-MgH}_2$ erfolgt über eine Verschiebung der Mg-Gitterpositionen. Damit ergibt sich zwischen Mg und $\beta\text{-MgH}_2$ eine Orientierungsbeziehung mit $(0\ 0\ 0\ 1)_{\text{Mg}}//(1\ 1\ 0)_{\beta}, [\bar{2}\ 1\ 1\ 0]_{\text{Mg}}//[0\ 0\ 1]_{\beta}$.³⁶ Ab einem Wasserstoffdruck von ca. 70-80 bar kann sich dieses in metastabiles $\gamma\text{-MgH}_2$ umwandeln.^{25,37} Bei vollständigen Hydrogenierung vergrößert

*In der Literatur finden sich zwei geläufige Notationen für das rutile MgH_2 . Diese wird sowohl als $\beta\text{-MgH}_2$, als auch $\alpha\text{-MgH}_2$ bezeichnet. In letzterer Variante bezeichnet $\beta\text{-MgH}_2$ eine Hochdruckphase mit modifizierter CaF_2 Kristallstruktur.³¹ In der vorliegenden Arbeit wird $\beta\text{-MgH}_2$ für die rutile Phase verwendet. In dieser Notation beschreibt „ α “ die interstitielle Festkörperlösung von H in Mg.³²

sich das Volumen um 31.4 % zu $\beta\text{-MgH}_2$ bzw. 29.1 % zu $\gamma\text{-MgH}_2$.¹⁴ Durch die Verwendung von Pd als Katalysator kann die Hydrogenierung bei Raumtemperatur bereits bei einem Bruchteil des Umgebungsdrucks erreicht werden.^{32,38}

Die Hydrogenierung von Mg ist reversibel. MgH_2 dehydrogeniert bei geringem Wasserstoffdruck und hohen Temperaturen. Bei 1 bar Wasserstoffdruck stehen Mg und $\beta\text{-MgH}_2$ bei ca. 282 °C im Gleichgewicht.⁷ Um Anwendbarkeit als Wasserstoffspeicher zu ermöglichen, muss vor allem die Dehydrogenierung verbessert werden. Dies beinhaltet sowohl die Verringerung kinetischer Barrieren (z.B. durch Verbesserung der Wasserstoffdiffusion), als auch die thermodynamische Destabilisierung von MgH_2 . Vielversprechende Strategien dazu beinhalten die Verwendung von Katalysatoren und Legierungen⁸, Nanostrukturierung^{9,10} und komplexer Nanoverbundsmaterialien^{11–14}. Diese Ansätze sind im Folgenden in Abschnitt 4.1.3 detaillierter zusammengefasst.

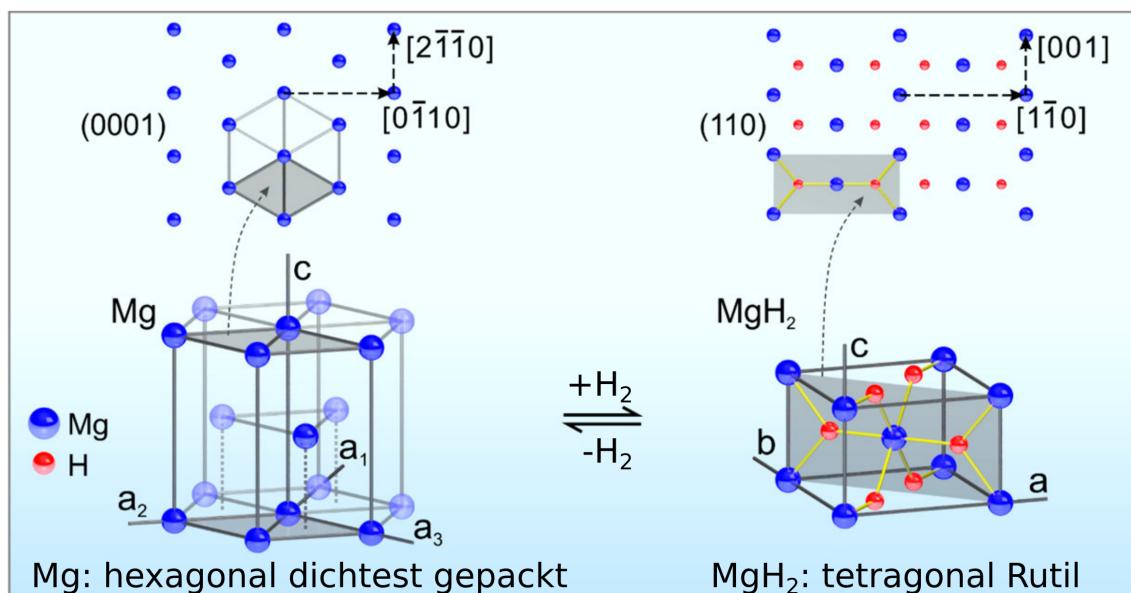


Abb. 4.1: Darstellung der Kristallstrukturen von Mg und $\beta\text{-MgH}_2$ und ihrer Orientierungsbeziehung³⁶ $(0001)_\text{Mg} // (110)_\beta$, $[2\bar{1}\bar{0}]_\text{Mg} // [001]_\beta$. Adaptiert von Duan und Liu²⁷ unter Creative Commons Attribution (CC-BY) License.

Ein fundamentales Problem stellt die Stabilität der Nanostrukturen dar, die durch die hohen Dehydrogenierungstemperaturen und Volumenveränderung

degradieren. Diese Degradation beschränkt ebenfalls die Lebensdauer für dynamische plasmonische Materialien, die den Leiter-Nichtleiter-Übergang zwischen Mg bzw. MgH_2 ausnutzen. Der entsprechende theoretische Hintergrund ist in Abschnitt 4.1.2 zusammengefasst.

4.1.2. Magnesiumnanopartikel für dynamische plasmonische Anwendungen

Plasmone sind kollektive Schwingungen von Valenzelektronen, die durch elektrische Felder angeregt werden. Bei metallischen Strukturen können diese Schwingungen durch Photonen angeregt werden, sofern deren Größe in etwa der Wellenlänge des Photons oder darunter entspricht. Das elektrische Feld des Photons lenkt die Valenzelektronen der metallischen NP aus. Durch die Coulomb-Wechselwirkung mit den Atomkernen entsteht eine Rückstellkraft, was zur Oszillation der Valenzelektronen führt. Ob diese sogenannte Oberflächenplasmonenresonanz zwischen dem Photon und dem NP eintritt, hängt von der dielektrischen Funktion und damit der Größe, der Form und der Umgebung der NP ab. Tritt Resonanz ein, führt dies zur Absorption bei der entsprechenden Wellenlänge und einer Verstärkung des elektrischen Feldes nahe dem NP.³⁹

Durch Verstärkung des elektrischen Feldes auf Längenskalen deutlich unterhalb der Wellenlänge von sichtbarem Licht ergibt sich eine Vielzahl von Anwendungen für plasmonische Nanomaterialien. Beispiele sind Farbdarstellungen^{40,41} und die Konzentration von Licht auf Subwellenlängenvolumina⁴² sowie ortsaufgelöste Spektroskopie mit Subwellenlängenauflösung⁴³. Außerdem ermöglichen sie die Sensibilisierung von Spektroskopie⁴⁴ und Sensorik⁴⁵, die Verbesserung photochemischer Reaktionen⁴⁶ und Dünnschichtsolarzellen^{47–49} und effiziente thermische Emitter^{50,51}. Durch lokale Erwärmung der NP und ihrer direkten Umgebung können Krebszellen selektiv bekämpft⁵² und örtliche Phasenumwandlungen bewirkt werden^{53,54}. Ebenfalls lassen sich sogenannte Metamaterialien mit sonst unzugänglichen Eigenschaften erzeugen^{55–57}.

Das große Anwendungsspektrum von plasmonischen Materialien wird durch dynamischen Anwendungen ergänzt. Dabei wird die dielektrische Funktion der Materialien gezielt variiert.⁵⁸ Ein komplexer und experimentell heraus-

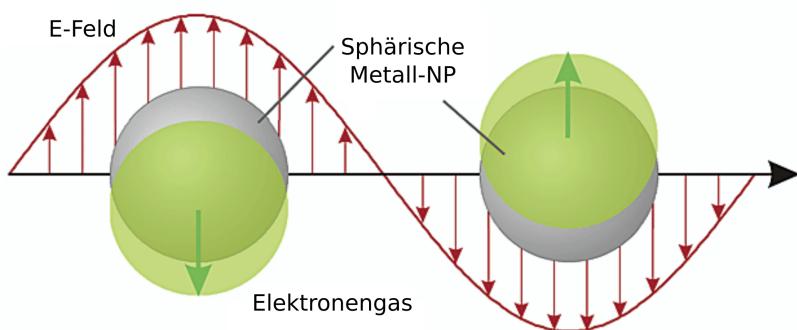


Abb. 4.2: Metallische NP im elektrischen Feld (E-Feld) eines Photons. Das E-Feld führt zur Auslenkung des Elektronengases. Adaptiert von Sanz et al.⁷¹, Copyright © 2013, American Chemical Society, Re.

fordernder Ansatz hierfür ist die Formänderung der NP.^{59–62} Alternativ kann entweder die dielektrische Umgebung der NP oder deren elektronische Eigenschaften verändert werden. Zur Veränderung der Umgebung können photo-^{63–66}, thermo-^{58,67,68} und elektroresponsive^{69,70} Materialien verwendet werden. Für ein direkt veränderliches Material bietet sich beinahe alternativlos^{71–73} das System Mg / MgH₂ an²⁷, das einen reversiblen Metall-Dielektrikums-Übergang (siehe Abschnitt 4.1.1) und damit einen plasmonisch aktiven und inaktiven Zustand besitzt. MgH₂ ist optisch transparent. Es streut weder, noch absorbiert es Licht im sichtbaren und nahen Infrarotbereich.²⁹ Diese Eigenschaften wurden bereits für dynamische Spiegel⁷⁴ und Fenster⁷⁵ sowie Wasserstoffsensoren⁷⁶ genutzt. Mg ordnet sich mit seinen hervorragenden plasmonischen Eigenschaften nach Ag, und vor Au und Al an zweiter Stelle unter den üblicherweise verwendeten plasmonischen Materialien ein.⁷¹

Die Verwendung von Mg / MgH₂ basierten Nanostrukturen eröffnet eine Vielzahl von dynamischen plasmonischen Anwendungen wie beispielsweise dynamische Farbdarstellungen^{16,40,41,77} (siehe Abb. 4.3), die zur Datenspeicherung, Verschlüsselung und als Kopierschutz verwendet werden können. Neben der Farbmodulation durch selektive Absorption lassen sich durch entsprechende Form und Anordnung der NP auch Phasenverschiebungen erreichen, wodurch kleinste optische Elemente zur Strahlenlenkung⁷⁸, Erzeugung von Vortices⁷⁹ und Hologrammen⁸⁰ auch für dynamische Anwendungen genutzt werden können.⁸¹ Diese große Vielzahl an Anwendungs-

möglichkeiten entspringt der Flexibilität in der Gestaltung der NP durch z.B. lithographische Methoden.⁸²

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten NP entsprechen den von Duan *et al.*¹⁶ verwendeten NP zur Erzeugung von dynamischen Farbdarstellungen (siehe Abb. 4.3). Die NP wurden mittels Elektronenstrahlolithographie und anschließendem Elektronenstrahlbedampfen hergestellt und bestehen aus einer Mg-Schicht, die durch zwei Ti-Pufferschichten vom Substrat bzw. der katalytischen Pd-Schicht an der Oberseite der NP getrennt wird. Die Farbe der Strukturen kann präzise über den Abstand und die Größe der NP eingestellt werden. Die beiden Ti-Pufferschichten entkoppeln die Mg-Schicht mechanisch vom Substrat und der Pd-Schicht, sodass die NP als quasifrei bezeichnet werden können. Zusätzlich verhindern sie eine Legierung der beiden gut mischbaren Elemente Mg und Pd und schützen die NP vor Oxidation.⁸³ An den Seiten der NP bildet sich eine nativer, passivierende MgO-Gürtel.⁸⁴

Mg nukleiert während des Aufdampfens mit der dichtest gepackten (0 0 0 1)_{Mg}-Ebene auf der Ti-Schicht, wodurch eine Textur der NP mit der [0 0 0 1]_{Mg}-Richtung parallel zur Probennormalen entsteht.^{82,85,86} Durch die Textur und die Orientierungsbeziehung zwischen Mg und β -MgH₂ ergibt sich während der Hydrogenierung eine Ausdehnung von 23 % in normaler Richtung und 6 % in Probenebene (siehe Abb. 4.1).²⁷

Das Pd katalysiert sowohl die Hydrogenierung als auch die Dehydrogenierung der NP. Dadurch können die Mg-NP bei Raumtemperatur, Umgebungsdruck und geringem Wasserstoffpartialdruck hydrogeniert werden.³² Die Hydrogenierung beginnt an der Pd bedeckten Oberseite der NP. Von dort ausgehend breitet sich eine MgH₂-Schicht aus (siehe Abb. 4.4, oben). Durch die langsame Wasserstoffdiffusion in MgH₂ wirkt die entstehende MgH₂-Schicht als Diffusionsbarriere und verlangsamt die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend.⁸⁷ Um die Hydrogenierungsgeschwindigkeit zu verbessern, müssen daher kinetische Barrieren für die Wasserstoffdiffusion verringert werden.²⁷

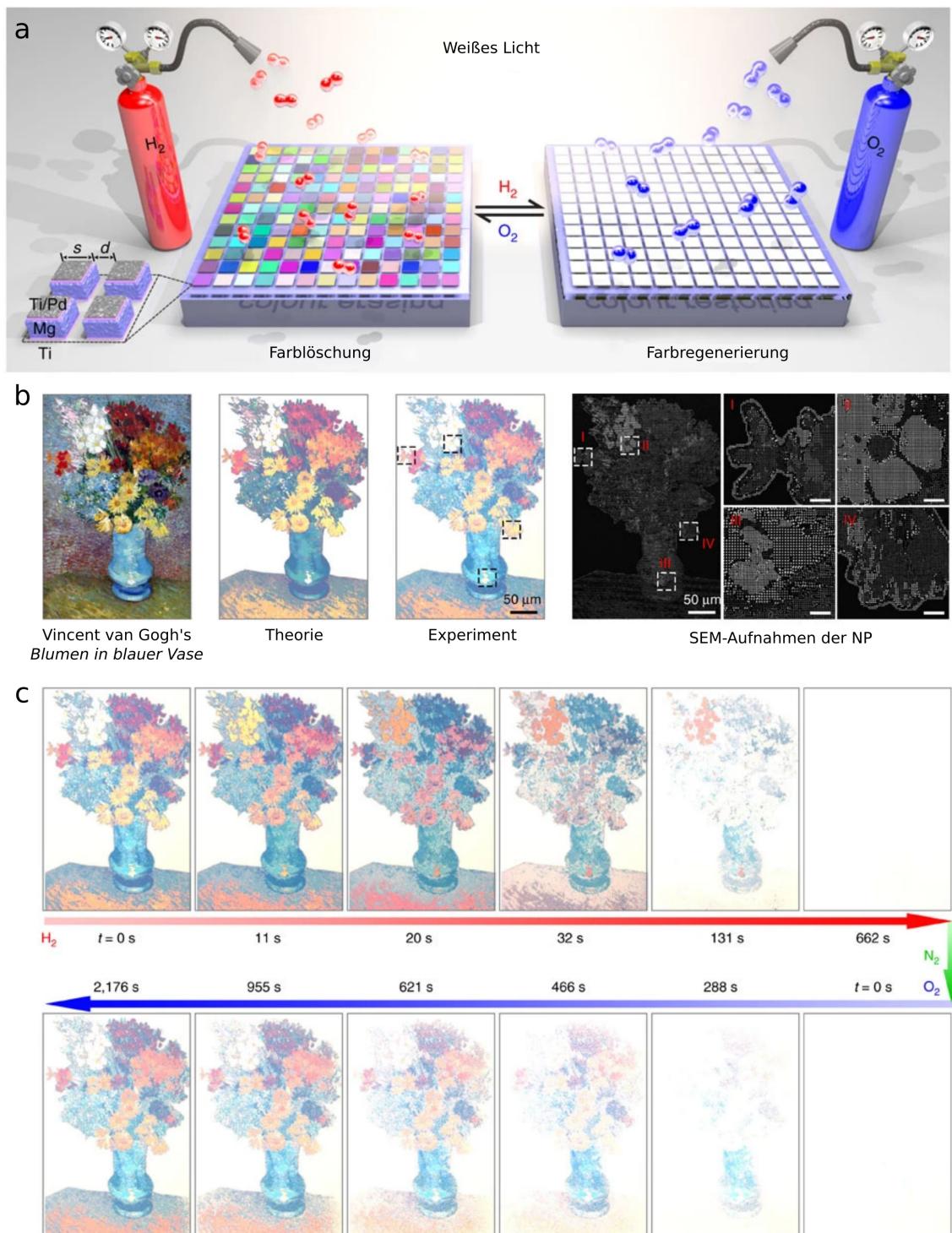


Abb. 4.3: Dynamische Farbdarstellung mit Mg / MgH₂-NP. (a) Aufbau der NP und Farblösung durch Hydrogenierung mittels H₂ und Dehydrogenierung mittels O₂ (siehe Reaktion Gleichung 4.1). (b) Experimentelle Anordnung zur (c) dynamischen Farbdarstellung von Van Gogh's *Blumen in blauer Vase*. Adaptiert von Duan et al.¹⁶ unter Creative Commons Attribution 4.0 International License.

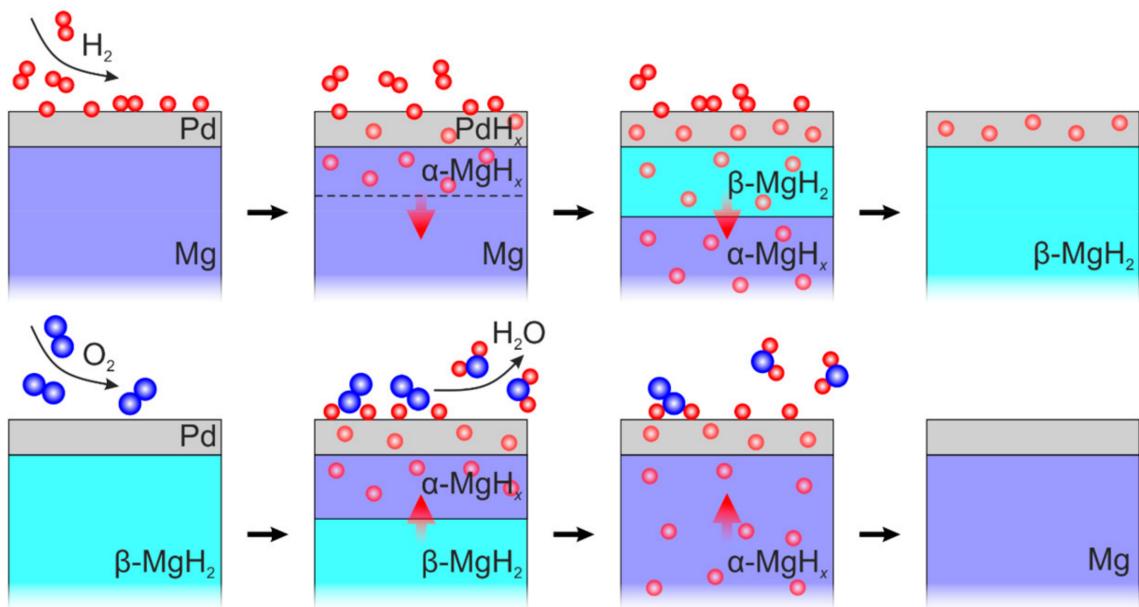


Abb. 4.4: Hydrierung (oben) und Dehydrierung (unten) von Mg / MgH_2 -NP mit Pd-Schicht als Katalysator. (oben) Nach der Adsorption und Spaltung diffundiert Wasserstoff in das Mg, wo es zunächst die Festkörperlösung $\alpha\text{-MgH}_x$ bildet. Dies Umwandlungsfront wandert mittels Wasserstoffdiffusion von Pd ausgehend in den NP. Ihr folgt die $\beta\text{-MgH}_2$ -Front. (unten) Durch die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff am Pd werden diese schritte umgekehrt. Adaptiert von Duan et al.¹⁶ unter Creative Commons Attribution 4.0 International License.

Die Dehydrierung kann alternativ zur thermischen Dehydrierung (vergl. Seite 13) bei Raumtemperatur durch den Kontakt mit Sauerstoff erfolgen (siehe Abb. 4.4, unten).²⁷ Die Dehydrierungsreaktion lautet



Da auch hier bei Raumtemperatur die Wasserstoffdiffusion deutlich gehemmt ist, müssen Wege gefunden werden, um diese zu beschleunigen. Hier können Parallelen zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff gezogen werden. Ebenfalls wird vorgeschlagen, die Ansätze zur Verbesserung der Kinetik durch die thermodynamische Destabilisierung von MgH_2 zu ergänzen.²⁷ Vielversprechende Strategien sind hier die Verwendung von Mg-Legierungen als Festkörperlösungen oder zur Bildung intermetallischer Phasen. Diese Ansätze sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

Darüber hinaus muss die Zyklenstabilität der NP verbessert werden²⁷: Durch die großen Volumenänderungen während der (De)hydrogenierung

sind die initialen NP strukturellen Veränderungen unterworfen, die deren plasmonische Eigenschaften degradieren. Um diese strukturellen Änderungen und die (De)hydrogenierungsprozesse zu verstehen, werden *in situ*-TEM-Untersuchungen vorgeschlagen²⁷, die es erlauben würden, die strukturellen und chemischen Vorgänge während der (De)hydrogenierung auf der Nanometerskala und darunter zeitaufgelöst zu verfolgen. Diese Einblicke könnten eine wertvolle Grundlage zum besseren Verständnis der Prozessdynamiken und damit der Optimierung der Zyklustabilität und (De)hydrogenierungsgeschwindigkeiten darstellen. Durch die Parallelen zu Mg / MgH₂-Nanomaterialien zur Wasserstoffspeicherung lassen sich die hier untersuchten NP durch ihre Reproduzierbarkeit ideal als Modellsystem für die Feststoffspeicherung von Wasserstoff heranziehen.

4.1.3. Magnesium als Feststoffspeicher für Wasserstoff

In ihrer im Juni 2020 beschlossenen Wasserstoffstrategie² spricht die Bundesregierung Wasserstoff die Schlüsselrolle als Energieträger zur Dekarbonisierung der Energiewirtschaft zu. Diese beruht auf der Emissionsfreiheit mit Wasser als einzigm Verbrennungsprodukt, der höchsten chemischen gravimetrischen Energiedichte²⁶ und die potentielle Erzeugung alleine aus erneuerbaren Energien⁸⁸. Im Vergleich zu Batterien, die sich über längere Zeiträume selbst entladen, erlaubt Wasserstoff eine längerfristige Energiespeicherung, die die unterschiedlichen Energieaufkommen aus erneuerbaren Quellen zwischen den Jahreszeiten und unterschiedlichen Regionen ausgleichen kann.⁸⁹ Zentrale Herausforderungen für die Etablierung einer Wasserstoffwirtschaft sind neben der „grünen“ Erzeugung auch der Transport und die Speicherung des leichtesten Elements. Die Speicherung von flüssigem oder gasförmigem Wasserstoff benötigt niedrige Temperaturen (20 K bei 5-10 bar) bzw. hohen Druck (350-700 bar), was nicht nur wenig wirtschaftlich ist, sondern auch potentiell gefährlich sein kann.³ Diese Nachteile können durch die Speicherung von Wasserstoff in flüssigen oder festen Medien umgangen werden.

Im Folgenden wird zunächst ein allgemeiner Überblick über alternative Speichermöglichkeiten von Wasserstoff gegeben. Dieser wird durch einen Überblick über die Strategien zu Feststoffspeicherung von Wasserstoff mit Mg-basierten Materialien sowie deren *in situ*-TEM-Untersuchungen komplementiert.

Alternative Speichermöglichkeiten von Wasserstoff

Speichermedien für Wasserstoff müssen für die praktische Anwendung eine einfache und sichere Handhabung gewährleisten. Dies wird durch die Speicherung in festen oder flüssigen Materialien deutlich im Vergleich

zur Niedertemperatur- und Hochdruckspeicherung verbessert. Für deren praktische Anwendung müssen diese Materialien jedoch auch wirtschaftlich attraktiv sein sowie eine schnelle und reversible Wasserstoffaufnahme (Hydrogenierung des Materials) und Wasserstoffbereitstellung (Dehydrogenierung des Materials) ermöglichen. Dies verlangt eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit bei möglichst milden Reaktionsbedingungen (niedrige Temperatur bzw. moderater Wasserstoffdruck). Zusätzlich müssen die Materialien eine hohe gravimetrische und volumetrische Kapazität erreichen.

Als Flüssigspeicher kommen z.B. Amoniak oder organische Moleküle wie Benzol oder Toluol zum Einsatz. Mit ihren hydrogenierten Pendants Cyclohexan und Methylcyclohexan erreichen letztere eine reversible gravimetrische Wasserstoffkapazität von 7,2 bzw. 6,2 Gew%. Zu Dehydrogenierung der organischen Verbindungen werden Temperaturen von ca. 300 °C und Edelmetallkatalysatoren benötigt.⁹⁰ N-heterozyklische Verbindungen verbessern die Dehydrogenierungstemperaturen bei einer Wasserstoffkapazität von 4 bis 7 Gew% deutlich.⁹¹ Durch Metallsubstitution konnte eine Dehydrogenierung bereits bei 150 °C erreicht werden.⁹² Zusätzlich zur Verwendung von Edelmetallkatalysatoren stellt die Synthese der Verbindungen ein wirtschaftliches Problem dar. Deren Kosten sind mit den Kosten zur Verflüssigung von Wasserstoff vergleichbar. Da die Freisetzung des Wasserstoffs darüber hinaus einen zusätzlichen Verfahrensschritt mit zusätzlichem Energieaufwand und Kosten bedeutet, finden diese Systeme kaum Verwendung.²⁶

Ansätze zur Speicherung von Wasserstoff in festen Medien umfassen die Speicherung in porösen Materialien, Metallhydriden und Metallkomplexhydriden. Diese sind in Abb. 4.5 zusammengefasst. Diese Ansätze werden seit 2004 durch Hoch-Entropie-Legierungen ergänzt. Für die Speicherung in porösen Materialien fokussiert sich die Forschung vor allem auf Kohlenstoffmaterialien und metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs, engl.: *Metall Organic Frameworks*). Die Wasserstoffspeicherung beruht dabei auf Physisorption, wodurch die Wasserstoffkapazität proportional zur Oberfläche ist. So können MOFs durch die hohen spezifische Oberflächen in der

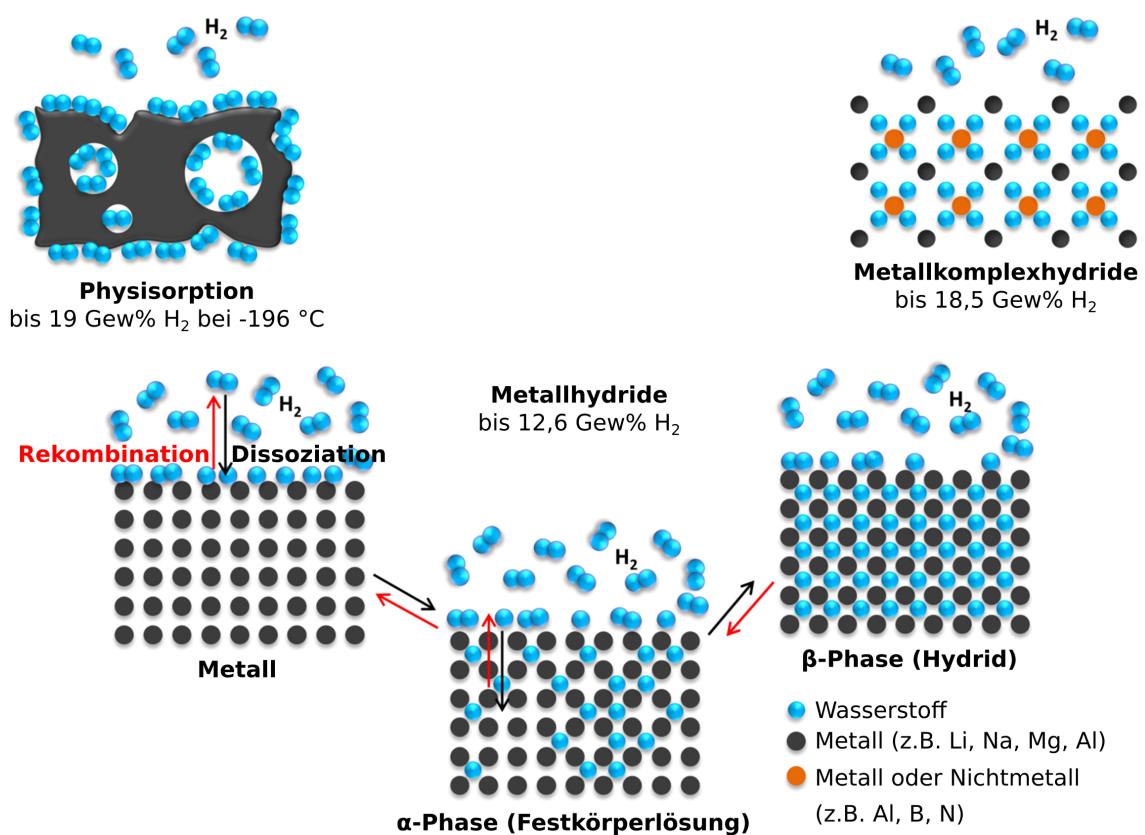


Abb. 4.5: Übersicht unterschiedlicher Ansätze zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff mit Reaktionschritten für die Speicherung in Hydriden. Adaptiert von Sun et al.⁴, Copyright © 2017 Elsevier B.V.

Größenordnung von 5000 m²/g eine theoretische maximale Wasserstoffkapazität von 40 g/L erreichen.^{93–95} Die Vorteile von MOFs sind eine schnelle Wasserstoffverteilung durch offene Poren⁹⁶ und die reversible Wasserstoffaufnahme durch Physisorption, wodurch keine strukturellen Veränderungen stattfinden und die Materialien zyklenstabil bleiben. Unterhalb von 200 bar Wasserstoffdruck wird mit MOFs eine höhere volumetrische Kapazität als mit der Speicherung in Drucktanks erreicht. Allerdings verringert das Eigenvolumen der MOFs die Speicherkapazität.²⁶ Da die Speicherung auf Physisorption und damit Van-der-Waals-Kräfte beruht, sind dafür kryogene Temperaturen notwendig. Bei Raumtemperatur beträgt die Wasserstoffkapazität <2 Gew%, wodurch sich wenig Vorteile im Vergleich zur Hochdruck- oder Tieftemperaturspeicherung ergeben.⁹⁷

In Metallkomplexhydiden liegt der Wasserstoff kovalent gebunden vor. Dieser Komplex koordiniert mit mindestens einem Metall. Nach vorerst übergangsmetallbasierten Komplexen^{98–108} mit der allgemeinen Formel¹⁰⁹ $[MH_n]^{m-}$ (M: Metall) konzentriert sich die jüngere Forschung wegen der höheren gravimetrischen Kapazität auf leichtere Komplexe^{110–116} wie $[BH_4]^-$, $[AlH_4]^-$, $[AlH_6]^{3-}$, $[NH_2]^-$ und $[NH]^{2-}$. Allerdings sind deren Dehydrogenierungsreaktionen äußerst komplex und kaum verstanden. Bi- und trimetallische Borhydride zersetzen sich während der Dehydrogenierung beispielsweise zu stabileren niedermetallischeren Borhydriden.¹¹⁷ Ausreichende Reversibilität und Zyklenstabilität wird daher erst durch zukünftige Forschung erreicht werden.²⁶

Ein hingegen länger verfolgter Ansatz zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff mit exzellenten (De)hydrogenierungseigenschaften und exzellerter Zyklenstabilität sind intermetallische Hydride. Die positiven Eigenschaften beruhen dabei auf der Kombination unterschiedlicher Metalle.¹¹⁸ So erreicht der frühe Vertreter dieser Klasse $ZrNi/ZrNiH_3$ ein atomares H/M-Verhältnis von 1,5, während die entsprechenden monometallischen Hydride ein Verhältnis von 1,0 erreichen.¹¹⁹ Ein herausragender Vertreter der intermetallischen Hydride stellt $LaNi_5$, das bei 20 °C bei 1,85 bar zu $LaNi_5H_{6,7}$ hydrogeniert bzw. bei 1,38 bar dehydrogeniert. Durch teilweise Substitution von La und Ni können die thermodynamischen Eigenschaften gezielt eingestellt werden.^{26,120} Intermetallische Hydride erreichen zwar die doppelte volumetrische Kapazität wie flüssiger Wasserstoff (bis zu 150 g/L zu 70,8 g/L)²⁶, aufgrund der schweren Übergangsmetalle wird allerdings eine maximale gravimetrische Kapazität von 2 Gew% erreicht.^{121,122} Dies wiegt schwer gegenüber den exzellenten thermodynamischen Eigenschaften.

Selbiges gilt für die monometallischen Hydride der Übergangsmetalle¹²³ und die jünger bekannten Hoch-Entropie Legierungen¹²⁴. Letztere sind Legierungen von mindestens 4 bis 5 Metallen mit stark unterschiedlichen Atomgrößen. Aufgrund des hohen Entropiebeitrags bilden diese keine intermetallischen Phasen und überschreiten die durch die Hume-Rothery-Regeln erwartete Mischbarkeit.¹²⁵ $TiVCrNbH_8$ erreicht z.B. eine reversible Wasser-

stoffkapazität von 1,96 Gew%.¹²⁶ Dessen thermodynamische Eigenschaften weisen aber auf einen vielversprechenden Ansatz für zukünftige Materialien hin.²⁶

Die Problematik der geringen gravimetrischen Wasserstoffkapazität rückt die Hydride der leichten Metalle Li, Be, Na, Al, Mg und Ti in den Vordergrund. Die Wasserstoffkapazität von NaH ist mit 4,2 Gew% zu gering. LiH weist mit 12,6 Gew% zwar eine hohe gravimetrische Wasserstoffkapazität, aber mit einer Dehydrogenierungstemperatur von 720 °C eine zu geringe Reversibilität auf. Selbes gilt für AlH₃ und TiH₂.^{4,127–129} BeH₂ weist zwar eine extreme gravimetrische Kapazität von 18,2 Gew% auf, ist aber stark toxisch.⁴ Mg hingegen ist nicht toxisch, verfügt als MgH₂ mit 7,6 Gew% über eine ausreichende Wasserstoffkapazität und ist als achthäufigstes Element gut verfügbar. Mit Dehydrogenierungstemperaturen von ca. 300 °C zeigt es eine vergleichsweise gute Reversibilität. Dennoch muss diese Temperatur für die praktische Anwendung möglichst weit reduziert und die Dehydrogenierung beschleunigt werden. Dazu müssen das MgH₂ thermodynamisch destabilisiert und kinetische Barrieren verringert werden. Die Verringerung kinetischer Barrieren erhöht zwar die Dehydrogenierungs geschwindigkeit, verändert aber nicht die Dehydrogenierungstemperatur. Dazu ist eine thermodynamische Destabilisierung des Hydrids notwendig. Die Ansätze dazu sind im Folgenden zusammengefasst.

Thermodynamische Destabilisierung von MgH₂

Bei der Umwandlung von Mg zu MgH₂ stehen die Festkörperlösung α -MgH_x und β -MgH₂ im Gleichgewicht (siehe Abschnitt 4.1.1). Die für alle hydridbildenden Metalle verallgemeinerte Gleichgewichtsreaktion lautet



mit x_α und x_β als entsprechende Phasanteile. Aus dem Plateau-Druck, bei dem die beiden Materialien im Gleichgewicht stehen (siehe Abb. 4.6), lassen

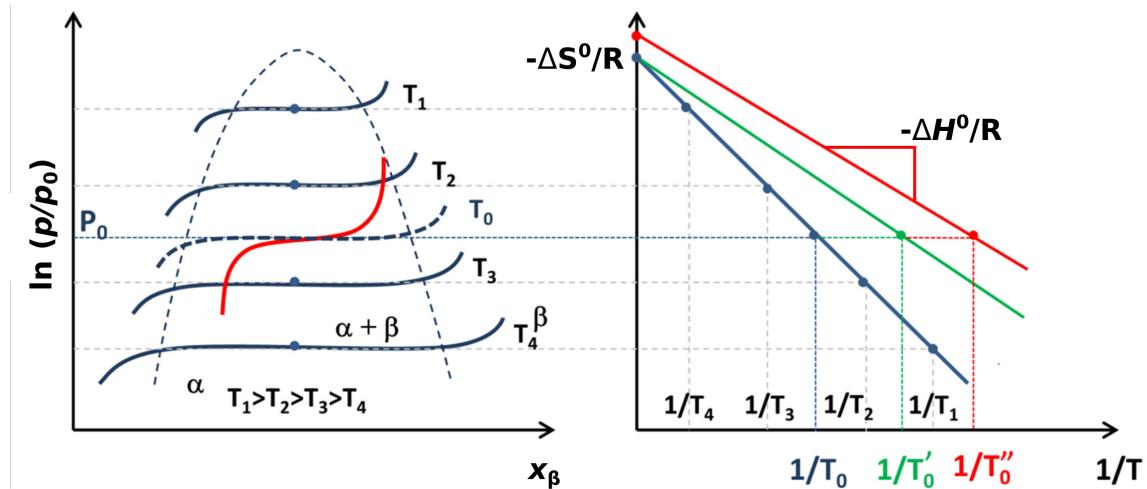


Abb. 4.6: Graphische Entsprechung der Van-'t-Hoff-Gleichung (Gleichung 4.3). Links: Isotherme Durchläufe im α - β -Phasendiagramm. Rechts: Van-'t-Hoff-Diagramm: aus der Steigung bzw. dem Schnittpunkt mit der Druckachse können die Bildungsentalpie bzw. Entropie bestimmt werden. Die grüne Kurve zeigt eine Bildungsentalpieerhöhung (Erhöhung der Steigung) im Vergleich zur blauen Kurve. Die rote Kurve zeigt zusätzlich eine Entropieniedrigung. Beides spiegelt eine thermodynamische Destabilisierung wieder, was sich durch die niedrigeren Reaktionstemperaturen T'_0 und T''_0 ausdrückt. Adaptiert von Sun et al.⁴, Copyright © 2017 Elsevier B.V.

sich die thermodynamischen Parameter mittels der Van-'t-Hoff-Gleichung bestimmen:

$$\ln\left(\frac{p_{Gl,Vol}}{p_0}\right) = \frac{2\Delta g_{Vol}^0}{RT(x_\beta - x_\alpha)} = \frac{\Delta G_{Vol}^0}{RT} = \frac{\Delta H_{Vol}^0}{RT} - \frac{\Delta S_{Vol}^0}{R} \quad (4.3)$$

Dabei sind $p_{Gl,Vol}$ und p_0 der Wasserstoffdruck im Gleichgewicht bzw. der Normaldruck. Δg_{Vol}^0 und ΔG_{Vol}^0 sind die freie Enthalpie der Reaktion bei Normaldruck in absoluten Einheiten bzw. als molare Größe. Diese setzen sich aus der Reaktionsenthalpie H_{Vol}^0 und der Entropie S_{Vol}^0 bei Normaldruck zusammen und hängen von der Temperatur T ab. R ist die ideale Gaskonstante.²⁴

Für die Bildung von MgH_2 aus α - MgH_x beträgt die Bildungsenthalpie -74.5 kJ/mol H_2 und die Entropie -135 J/(molK) H_2 .²⁵ Eine thermodynamische Destabilisierung des MgH_2 entspricht einer Erhöhung der freien Enthalpie bzw. einer Erhöhung der Bildungsenthalpie oder Verringerung der Entropie. Je nach Betrachtungsweise entspricht das einer Verringerung der

Gleichgewichts- bzw. (De)hydrogenierungstemperatur oder einer Erhöhung des Gleichgewichts- bzw. (De)hydrogenierungsdrucks.

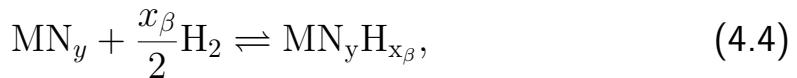
Sofern keine Enthalpie- und Entropiewerte bestimmt wurden, können die in der Literatur veröffentlichten thermodynamischen Destabilisierungen nur schwer miteinander verglichen werden. Oft wird nur die Bildungsenthalpie angegeben. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Bestimmung thermodynamische Destabilisierung anhand der Verschiebung des Gleichgewichtsdrucks während der Hydrogenierung durch plastische und elastische Verformungen verfälscht werden. Dadurch ergibt sich eine Hysterese zwischen Hydrogenierung und Dehydrogenierung¹³⁰, sodass die thermodynamischen Parameter aus dem Gleichgewichtsdruck während der Dehydrogenierung bestimmt werden müssen.²⁴ Zusätzlich werden diese häufig in zu engen Temperaturbereichen bestimmt, was zu scheinbaren Enthalpie-Entropie-Korrelationen führen kann.¹³¹ Aus diesen Gründen müssen die veröffentlichten Destabilisierungen mitunter kritisch betrachtet werden.

Im Folgenden wird versucht, möglichst vergleichbare Ergebnisse zur Beschreibung der thermodynamischen Destabilisierungsmöglichkeiten heranzuziehen. Die Ansätze zur thermodynamischen Destabilisierung von MgH₂ umfassen: die Legierung vom Mg zur Bildung intermetallischen Phasen oder Festkörperlösungen, die Nanostrukturierung der β -MgH₂-Materialien zur Nutzung von Ober- und Grenzflächeneffekten, die Destabilisierung mittels Druckspannung sowie die Stabilisierung von metastabilem γ -MgH₂.

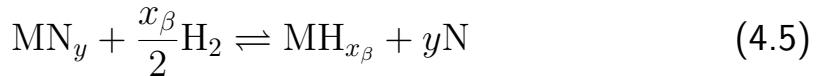
Destabilisierung durch Legierung zur Bildung intermetallischer Phasen oder Festkörperlösungen

Die Legierung eines Metalles M mit einem weiteren Metall N kann entweder zur Bildung von Festkörperlösungen, intermetallischen Phasen oder der Entmischung im metallischen oder hydrogenierten Zustand führen. Die Extremfälle dieser Reaktionen²⁴ sind:

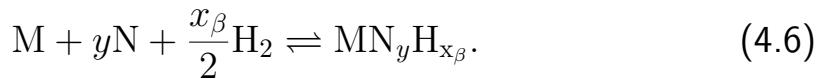
(A) Die Mischung der Metalle M und N sowohl im metallischen Zustand als auch die Bildung eines gemeinsamen Hydrids



(B) die Mischung der Metalle im metallischen Zustand, aus dem nur Metall M ein Hydrid bildet



und (C) die Entmischung im metallischen Zustand mit Bildung eines gemeinsamen Hydrids



Ein Beispiel für die Bildung einer intermetallischen Phase mit gemeinsamem Hydrid (Reaktion A, Gleichung 4.5) ist die Legierung Mg_2Ni , die zum Komplexhydrid Mg_2NiH_4 mit dem Wasserstoffkomplex $[NiH_4]^{4-}$ hydrogeniert. Seine Bildungsenthalpie beträgt -64 kJ/mol H_2 . Durch die weitere teilweise Substitution von Mg durch Zn und Ca kann diese weiter erhöht werden. Für $Mg_{1,875}Zn_{0,125}NiH_4$ ergibt sich eine Bildungsenthalpie von -53,43 kJ/mol H_2 .¹³² $Mg_{0,68}Ca_{0,32}NiH_4$ erreicht eine Bildungsenthalpie von -37 kJ/mol H_2 und eine Entropie von 94 J/(molK) H_2 . Dadurch hydrogeniert es bereits bei Raumtemperatur.¹³³ Durch die Zulegierung von Ni reduziert sich die gravimetrische Wasserstoffkapazität von 7,6 Gew% auf 3,6 Gew% bzw. für die genannte Mg-Ca-Ni-Legierung sogar auf 1,4 Gew%.

Um die Reduzierung der Wasserstoffkapazität moderat zu halten, wird alternativ versucht, schwerere Metalle nur in geringeren Mengen zuzulegen um Festkörperlösungen anstatt intermetallischer Phasen zu erzeugen. Dies bietet ebenfalls den Vorteil, nur eine geringe Veränderung der Kristallstruktur hervorzurufen.²⁵ Theoretische Berechnungen zeigen, dass die Destabilisierung durch das zulegierte Element umso größer ist, je stärker der Ladungstransfer von den Wasserstoffatomen auf den Dotand ist.¹³⁴ Dieser Effekt kann somit nur für Legierungen mit Reaktionstyp A (Gleichung 4.4)

und C (Gleichung 4.6) wirken, bei dem die Dotanden ein gemeinsames Hydrid mit Mg bilden. Die größte Destabilisierung wird für Fe, Co und Ni vorhergesagt.^{134,135} Für Ni ist diese Strategie nicht erfolgreich, da sich Mg reichere Legierungen zu Mg und Mg₂Ni entmischen. Dieses Phasengemisch führt über den Mg₂NiH₄-Anteil hinaus (s.o.) zu keinem thermodynamischen Vorteil für die Dehydrogenierung.¹³⁶ Das Phasengemisch zeigt jedoch deutlich verbesserte Hydrogenerierungskinetiken.^{137–139}

Ebenfalls wird eine große Destabilisierung für die Legierung mit Fe vorhergesagt. Fe und Mg bilden das gemeinsame Hydrid Mg₂FeH₆ mit einer relativ hohen gravimetrische Wasserstoffkapazität von 5,6 Gew%. Allerdings sind Mg und Fe im metallischen Zustand nicht mischbar und folgen Reaktionstyp C (Gleichung 4.6). Bisher konnte für diese Reaktion keine Reversibilität erreicht werden. Selbes gilt für Co.^{25,140}

Die binäre Festkörperlösung von In in Mg ist hingegen im metallischen Zustand stabil. Die Legierung Mg_{0,95}In_{0,05} erreichte im Vergleich zu reinem Mg eine Erhöhung der Bildungsenthalpie um 7 kJ/mol. Die Zulegierung von Y führt zu einer stärkeren thermodynamischen Destabilisierung. Die Festkörperlösung Mg_{0,90}In_{0,05}Y_{0,05} erreicht eine Enthalpieerhöhung von 12 kJ/mol.¹⁴¹ Ebenfalls wurde ein erhöhter Gleichgewichtsdruck für die Festkörperlösung Mg_{0,90}In_{0,05}Cd_{0,05} festgestellt, die eine Wasserstoffkapazität von 4,3 Gew% erreicht.¹⁴² Die thermodynamische Destabilisierung durch die Zulegierung von In und Al ist geringer als durch die alleinige Zulegierung von In.¹⁴³ Ähnlich dem Reaktionstyp B (Gleichung 4.5) bilden diese Elemente kein gemeinsames Hydrid mit Mg, sondern die intermetallischen Phasen Mg₃Cd oder MgIn. Lediglich Y bildet das Hydrid YH₃, das mit MgH₂ und In₃Y koexistiert.^{141,143,144} Die Bildung der intermetallischen Phasen bewirkt neben der thermodynamischen Destabilisierung auch eine Verschlechterung der Reaktionskinetik, da die Geschwindigkeiten der (De)hydrogenierungsreaktionen durch die langsame In- und Cd-Diffusion in MgH₂ gebremst werden.¹⁴² Daher müssen die unterschiedlichen Phasen, die den Reaktionstypen A und C folgen, nanodispers vorliegen um Diffusionswege kurz zu halten.^{24,118} Die Nanodispersion und Nanostrukturierung

der Mg / MgH₂-Materialien kann auch direkt zur thermodynamischen Destabilisierung des MgH₂ führen. Eine zentrale Herausforderung ist dabei die Nanostrukturen während der hohen (De)hydrogenierungstemperaturen und starken Volumenveränderung zyklenstabil zu erhalten.

Destabilisierung durch Oberflächeneffekte mittels Nanostrukturierung

Die thermodynamische Destabilisierung mittels Nanostrukturierung gründet wie die meisten Eigenschaften von Nanomaterialien auf Grenz- bzw. Oberflächeneffekten. Der thermodynamische Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen $\alpha\text{-MgH}_x$ und H₂ mit $\beta\text{-MgH}_2$ (siehe Gleichung 4.2 und Gleichung 4.3) durch Oberflächenbeiträge $\delta\Delta G_A^0$ ist gegeben durch

$$\delta\Delta G_A^0 = \frac{2\bar{V}_M}{(x_\beta - x_\alpha)V_{nano}} \left(\sum_{i,A} \{A\gamma\}_{\text{MH}_{x_\beta}|i} \sum_{i,A} \{A\gamma\}_{\text{MH}_{x_\alpha}|i} \right). \quad (4.7)$$

Dabei ist \bar{V}_M das molare Volumen des Metalls bzw. von Mg, V_{nano} das Volumen der α -Nanostrukturen. Die Summen für das i -te Oberflächen-element der β - ($\text{MH}_{x_\beta}|i$) bzw. α -Phase ($\text{MH}_{x_\alpha}|i$) setzen sich aus dem Produkt der Oberflächen A mit der zugehörigen spezifischen freien Oberflächenenthalpie γ zusammen. Diese zwei getrennten Summenterme sind notwendig, da sich die Form der NP in der Wasserstofffestkörperlösung und im voll hydrogenierten Zustand unterscheiden.²⁴

Der thermodynamische Einfluss auf die Bildungsenthalpie $\delta\Delta H_A^0$ ist positiv für die Hydride von Mg und Na und negativ für die Hydride von Al, Ti, Sc, Li und V (siehe Abb. 4.7). Außer für Li ist die thermodynamische Destabilisierung bzw. Stabilisierung abhängig von der Ionisation des Wasserstoffs im Hydrid.¹⁴⁵ Eine thermodynamische Destabilisierung von MgH₂ durch Oberflächeneffekte scheint daher prinzipiell möglich. Dennoch konnte der erhoffte Beitrag zur Destabilisierung von NP in der Praxis nicht erreicht werden. Elaboriertere theoretische Berechnungen mittels Dichte-

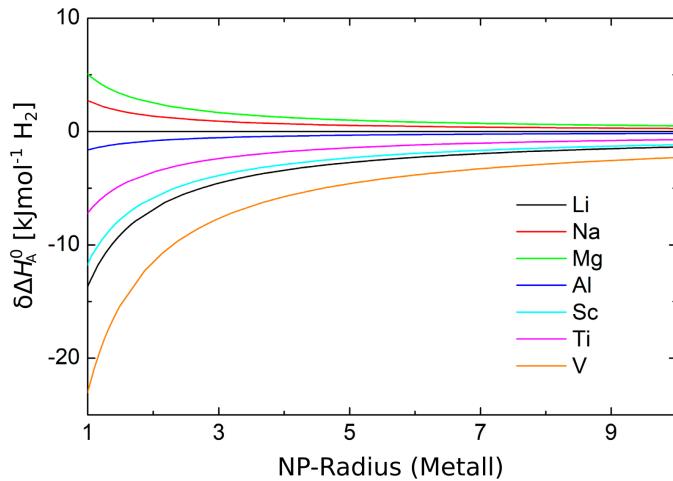


Abb. 4.7: Einfluss des Radius auf die Oberflächenenthalpie von hydrogenierten NP.¹⁴⁵ Adaptiert von Pasquini²⁴, unter *Creative Commons Attribution License*.

funktionaltheorie (DFT, engl. *Density Functional Theory*) zeigen, dass eine merkliche Destabilisierung von individuellen NP erst unterhalb eines Durchmessers von ca. 3 bis 1 nm erwartet wird und strukturelle Reorganisationen die Stabilität der NP vermutlich erhöhen.^{9,135,146} Dies ist jenseits von experimentell verwirklichbaren NP-Größen. Bisher konnten lediglich mittlere Durchmesser größer 10 nm erreicht werden^{147–150}, wobei einige der veröffentlichten Destabilisierungen^{151–153} die theoretisch erwarteten Werte stark überschreiten. Diese stammen vor allem aus Untersuchungen in zu engen Temperaturbereichen. Außerdem wurden die Messung oft oberhalb von 250 °C durchgeführt. In diesem Temperaturbereich sind derart kleine freistehender NP instabil und anfällig für Sintern, wodurch keine Zyklenstabilität erreicht werden kann.²⁴ Zusammenfassend ist daher kein nennenswerter Beitrag zur thermodynamischen Destabilisierung von MgH₂ durch reine Oberflächeneffekte zu erwarten. Dennoch wird durch die bisherigen Untersuchungen deutlich, wie unerlässlich die Zyklenstabilität der Nanostrukturen für die Anwendbarkeit der Speichermaterialien ist.

Destabilisierung durch Grenzflächeneffekte mittels Nanostrukturierung

Die für Oberflächeneffekte angewendete Gleichung 4.7 lässt sich für die Grenzflächen zwischen zwei Phasen verallgemeinern. Unter den Annahmen, dass sich die Zahl der Grenzflächen während der Hydrogenierung nicht ändert, die Flächenänderung vernachlässigbar ist und alle Grenzflächen dieselbe spezifische freie Enthalpie besitzen, lässt sich der Ausdruck für den thermodynamischen Einfluss der Grenzflächenbeiträge auf die thermodynamische Stabilität von MgH_2 zu

$$\delta\Delta G_A^0 = \frac{2\bar{V}_M}{(x_\beta - x_\alpha)} \frac{A_{\text{nano}}}{V_{\text{nano}}} \Delta\gamma \quad (4.8)$$

vereinfachen. Dabei ist A die Oberfläche und $\Delta\gamma$ die spezifische freie Grenzflächenenthalpie. Somit hängt die thermodynamische Destabilisierung vor allem von dem Verhältnis zwischen der Oberfläche A_{nano} und dem Volumen V_{nano} der Nanostrukturen ab.²⁴ Da sich die freie Grenzflächenenthalpie ebenso wie die freie Enthalpie aus einem Oberflächenenthalpie- und einem Entropietherm zusammensetzt, ist sie temperaturabhängig und besitzt genau wie die freie Enthalpie (vergl. Gleichung 4.3) eine Kompen-sationstemperatur, bei der der Destabilisierungsbeitrag Null wird. Dies wird in den bisherigen theoretischen Untersuchungen vernachlässigt und die thermodynamische Destabilisierung wird üblicherweise nur durch den temperaturunabhängigen Beitrag der spezifischen Oberflächenenthalpie beschrieben.²⁴

Dünne Schichten lassen sich ideal als Modellsysteme zur Betrachtung von Grenzflächeneffekten heranziehen. Für dünne MgH_2 -Schichten zwischen zwei TiH_2 -Schichten wurde gezeigt, dass die thermodynamische Destabilisierung umgekehrt proportional zur MgH_2 -Schichtdicke ist. Mg und Ti sind weder im metallischen Zustand noch als Hydride mischbar. Als spezifische freie Grenzflächenenthalpie wurde dabei $0,33 \text{ J/m}^2$ bestimmt.¹⁵⁴

Trotz höherer Werte von $0,81 \text{ J/m}^2$ konnte für das System Mg/AlTi wegen Hystereseffekten kaum eine nennenswerte Destabilisierung erreicht werden.¹⁵⁵ Mit der Einbettung von Mg-NP mit einer minimalen Größe von 7 nm in eine LiCl-Matrix wurde eine eher geringe Destabilisierung von 2.8 kJ/mol H_2 (Bildungsenthalpie) bzw. 3.8 J/(molK) H_2 (Bildungsentropie) erreicht. Dies entspricht bei Normaldruck einer Verringerung der Gleichgewichtstemperatur von 6 K.⁷

In Mg-TiH₂-NP mit Durchmessern von 10 bis 20 nm wurde durch die Grenzflächeneffekte zwischen beiden Hydriden eine thermodynamische Destabilisierung durch die Oberflächenenthalpie $\delta\Delta H_A^0$ von 6 kJ/mol H_2 und die Oberflächenentropie $\delta\Delta S_A^0$ von 16 J/(molK) H_2 erreicht.¹² Anhand von kugelmahlenen Mg / MgH₂-TiH₂-NP konnte gezeigt werden, dass nanodisperses TiH₂ ebenfalls effektiv das Kornwachstum von Mg und MgH₂ verhindert und somit die zyklenstabilität der Nanostrukturen verbessert.¹⁵⁶ Abseits der thermodynamischen Verbesserungen setzen nanostrukturierte Phasengemische und nanostrukturiertes Mg und MgH₂ kinetische Barrieren während der (De)hydrogenierung herab. Die Korn- und Phasengrenzen bieten Wasserstoffdiffusionspfade und wirken als Keimbildner für die metallischen bzw. Hydridphasen.^{4,14,24} Dieser Beitrag darf neben den diskutierten Strategien zur thermodynamischen Destabilisierung von MgH₂ durch Nanostrukturierung nicht außer Acht gelassen werden.

Destabilisierung durch elastische Spannung

Neben den bisher beschriebenen Einflüssen durch Legierung und Nanostrukturierung wird die thermodynamische Stabilität von MgH₂ auch durch mechanische Spannungen beeinflusst. Der thermodynamische Einfluss von elastischen Spannungen $\delta\Delta H_{el}^0$ auf die freie Enthalpie lässt sich durch

$$\delta\Delta H_{el}^0 = -2B\bar{V}_H\epsilon_V^\beta \quad (4.9)$$

ausdrücken. Dabei ist B der Kompressionsmodul, \bar{V}_H das partielle molare Volumen von Wasserstoff in der β -Phase und ϵ_V^β die elastische Dehnung.²⁴ Somit führt eine Druckspannung (negative Spannung) zur thermodynamischen Destabilisierung und eine Zugspannung zur thermodynamischen Stabilisierung von MgH₂.

Auf der Grundlage dieser Destabilisierung sind analytische Lösungen für die Destabilisierung von *Core-Shell*-NP¹⁵⁷, mechanisch eingeschränkte dünne Schichten⁸³ und Näherungen für zylindrische NP¹⁵⁸ hergeleitet worden. Für *Core-Shell*-NP, die von einer 5 nm MgO-Schicht umgeben sind, würde sich so bei einem Radius von 50 nm eine Erhöhung der Bildungsenthalpie von 12 kJ/mol H₂ ergeben. Diese steigt mit abnehmendem Radius. In der Realität werden diese Werte aber nicht erreicht, da die hohen Druckspannungen zu plastischer Verformung führen und diese dabei abgebaut werden.²⁴

Ähnliche, wie die hier untersuchten NP mit 60 nm Mg-, 5 nm Ti- und 5 nm Pd-Schichtdicke auf SiO₂ und Durchmessern von 60 und 320 nm, erfuhren nach der Hydrogenierung eine elastische Dehnung von 0,8 %. Die mechanische Einschränkung wurde dabei durch den MgO-Gürtel um die NP hervorgerufen (vergl. Abschnitt 4.1.2). Diese Spannung führt nur zu einer geringen Verschiebung des Gleichgewichtsdrucks während der Dehydrogenierung, da ein Großteil der Spannung durch plastische Verformung abgebaut wird.¹⁵⁸

In 20 nm dicken Mg-Schichten mit Pd-Schichten wurde eine 200-fache Erhöhung des Gleichgewichtsdrucks beobachtet. Eine ähnliche Destabilisierung wurde für Ni beobachtet, nicht aber für Ti, V oder Nb. Die Beobachtungen wurden dahin gehend gedeutet, dass die Schichten der mit Mg mischbaren Metalle Pd und Ni eine starke Bindung zur Mg-Schicht aufbauen und so zu starken Druckspannungen während der Hydrogenierung führen. Die nicht mischbaren Elemente Ti, V und Nb erreichen hingegen nur eine schwache Adhäsion, sodass die Grenzflächen als Scheren wirken. Dies führt zu quasifreien Mg-Schichten ohne mechanische Einschränkungen.⁸³ Es konnte allerdings gezeigt werden, dass die im Falle von Pd und Ni entstehenden Spannungen kaum ausreichen und eine unrealistisch große

elastische Dehung von ca. 13 % für eine derart große Destabilisierung notwendig wären. Stattdessen ist diese auf die Legierung von Mg mit Pd und Ni zurückzuführen.¹⁵⁹ Aufgrund des hohen Pd-Preises besitzen Mg-Pd Legierung aber keine praktische Relevanz.²⁴

Destabilisierung durch $\gamma\text{-MgH}_2$

Neben den zuvor besprochenen Ansätzen zur thermodynamischen Destabilisierung von $\beta\text{-MgH}_2$ kann diese auch durch die Veränderung der MgH_2 -Phase erreicht werden. Eine der polymorphen Hochdruckkonfigurationen³¹ ist $\gamma\text{-MgH}_2$. Dieses ist bei Normalbedingungen metastabil und wandelt sich einmal gebildet nicht wieder in das thermodynamisch stabile $\beta\text{-MgH}_2$ um (siehe Abschnitt 4.1.1). Diese Metastabilität lässt intrinsisch eine geringere Stabilität vermuten, die ebenfalls theoretisch begründet ist.^{15,160} Dennoch wurde $\gamma\text{-MgH}_2$ länger nicht für die Wasserstoffspeicherung in Betracht gezogen, da man von dessen Umwandlung zu $\beta\text{-MgH}_2$ noch unterhalb der Dehydrogenierungstemperatur ausging.¹⁶¹ Seine Stabilität konnte jedoch experimentell durch den Nachweis von $\gamma\text{-MgH}_2$ bei 300 °C¹⁶² und 385 °C¹⁶³ widerlegt werden.

$\gamma\text{-MgH}_2$ wurde für Versuchszwecke bisher vor allem durch starke plastische Verformung von $\beta\text{-MgH}_2$ hergestellt; entweder über Kugelmahlen von Mg-Pulver während der Hydrogenierung¹⁶³ oder im bereits hydrogeinierten Zustand^{164,165}. Dies führt zu einem Gemisch aus β -, $\gamma\text{-MgH}_2$ und MgO. Alternativ kann $\gamma\text{-MgH}_2$ durch Hochdrucktorsion aus $\beta\text{-MgH}_2$ hergestellt werden.¹⁵ Da das $\gamma\text{-MgH}_2$ in Nanomaterialien nicht während der Rehydrogenierung regeneriert werden kann, können durch diese Verfahren keine zyklenstabilen Materialien zur verbesserten Feststoffspeicherung von Wasserstoff hergestellt werden.

Shen *et al.*¹⁶² konnten in elektrochemisch abgeschiedenen Mg-NP einen relativ großen $\gamma\text{-MgH}_2$ -Anteil von ca. 30 % erreichen, wobei sich das MgH_2 spontan während der Hydrogenierung bildete. Dies wurde den bei

der elektrochemischen Synthese entstehenden Defekten zugeschrieben. Unglücklicherweise nahm der $\gamma\text{-MgH}_2$ -Anteil rasch mit jeder Rehydrogenierung ab, sodass keine Zyklenstabilität erreicht wurde. Dennoch konnten durch die hohen Phasenanteile und die Reinheit der NP Einblicke in die Thermodynamik von $\gamma\text{-MgH}_2$ erlangt werden. Für das Phasengemisch wurden eine Bildungsenthalpie und Entropie von $-57,5 \pm 5,3 \text{ kJ/mol H}_2$ bzw. $107,6 \pm 10,0 \text{ J/(molK) H}_2$ bestimmt. Dies entspricht zwar einer deutlichen Enthalpieerhöhung, aber auch einer Entropieverringerung. Ob diese Enthalpie-Entropie-Korrelation tatsächlich existiert, muss in weiteren Studien überprüft werden.^{24,131} Zusätzlich wurden die thermodynamischen Parameter aus der Hydrogenierungskurve alleine bestimmt, wodurch diese kritisch betrachtet werden müssen.²⁴

Dennoch wurde für diese NP neben der Erniedrigung der Hydrogenierungstemperatur auf 100 °C ebenfalls eine drastische Verringerung der Dehydrogenierungstemperatur auf 175 °C festgestellt. In durch Kugelmahlen erzeugten nanostrukturierten Phasengemischen aus β - und $\gamma\text{-MgH}_2$ wurde ebenfalls eine Verringerung der Dehydrogenierungstemperatur um 64 K¹⁶⁵ und 60 K¹⁶⁴, und im Falle von Hochdrucktorsion¹⁵ mit entsprechend höherem γ -Phasenanteil um 80 K festgestellt. Dadurch kann zusammen mit den theoretischen Studien^{15,160} von einer maßgeblichen von $\gamma\text{-MgH}_2$ ausgehenden thermodynamischen Destabilisierung ausgegangen werden. Diese beruht vermutlich auf der Reduktion der Coulomb-Wechselwirkung durch einen größeren Mg-H-Abstand.^{166,167} Lediglich von Huot *et al.* wurde die thermodynamische Destabilisierung durch die γ -Phase in kugelmahlenen MgH_2 -NP angezweifelt, da sich nach zehnfacher Rehydrogenierung keine Verschiebung des Gleichgewichtsdrucks während der Hydrogenierung beobachten lies. Dies ist aber darauf zurückzuführen, dass sich durch Kugelmahlen erzeugtes $\gamma\text{-MgH}_2$ nach der Dehydrogenierung nicht neu bildet.¹⁶⁴

Die Anwesenheit von $\gamma\text{-MgH}_2$ bewirkt ebenfalls starke kinetische Verbesserungen. Durch geringere Fehlstellenbildungsenergie und Aktivierungsenergie für deren Diffusion verfügt es über eine schnellere Wasserstoffdiffusion als

$\beta\text{-MgH}_2$.¹⁶⁶ Zusätzlich wurde beobachtet, dass nanostrukturierte Phasengemische aus β - und $\gamma\text{-MgH}_2$ gemeinsam bei niedrigeren Temperaturen dehydrogenieren.^{162–165} Hier wird in Anlehnung an das Gemisch aus $\beta\text{-MgH}_2$ und Mg_2NiH_4 ¹⁶⁸ ein synergetischer Effekt zwischen den beiden Phasen vorgeschlagen.¹⁶³ Dabei soll die schneller dehydrogenierende Phase in der benachbarten stabileren Phase Zugspannungen erzeugen, die diese destabilisieren. Dies widerspricht aber der grundlegenden Annahme, dass MgH_2 durch Druckspannung destabilisiert wird (siehe Gleichung 4.9).

Durch die thermodynamisch geringere Stabilität und die kinetischen Verbesserung durch ein β/γ -Phasengemisch sehen einige Autoren die Stabilisierung von $\gamma\text{-MgH}_2$ als einen fundamentalen Aspekt zur Erzeugung zukünftiger Mg-basierter Materialien zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff.^{25,162,163} Dementsprechend lässt sich auch eine Verbesserung der Reaktionszeit von dynamischen plasmonischen Mg-Materialien erwarten.

4.1.4. *In situ*-TEM-Untersuchungen

Die TEM bietet die unvergleichbare Möglichkeit, strukturelle, kristallographische und chemische Information mit einer Ortsauflösung im Nanometerbereich und darunter zu erzeugen (siehe Abschnitt 5.1). Zusätzlich können mit entsprechendem Versuchsaufbau die Veränderungen dieser Parameter zeitlich aufgelöst im Gerät, also *in situ*, betrachtet werden. So wurde zum Beispiel der Mechanismus der thermische *in situ*-Dehydrogenierung von $\beta\text{-MgH}_2$ mit Nb_2O_5 als Katalysator von Isobe *et al.*¹⁶⁹ untersucht. Dazu wurden die Proben aus kugelgemahlenen NP schnell auf 150 °C und 200 °C erhitzt und bei diesen Temperaturen gehalten. Dabei zeigte sich, dass die thermischen Dehydrogenierung von den MgH_2 / Nb_2O_5 -Grenzflächen ausgeht. Dies wurde der katalytischen Wirkung von Nb_2O_5 zugeschrieben. Eine eventuelle thermodynamische Destabilisierung (vergl. Gleichung 4.8) wurde nicht diskutiert. Ebenfalls wurde während der Untersuchung Strahlenschaden am MgH_2 in Form von dessen Dehydrogenierung festgestellt. Als Ursache wurden lokale Erwärmungen durch den Elektronenstrahl angenommen.

Nogita *et al.*¹⁷⁰ untersuchten in einem ähnlichen *in situ*-Experiment den Wachstumsmechanismus von Mg in dehydrogenierendem MgH_2 in einer Mg-Ni-Legierung bei 50 °C, 150 °C, 250 °C und 380 °C. Obwohl die Problematik des Strahlenschadens aus der Untersuchung von Isobe *et al.*¹⁶⁹ und anderen^{171,172} bekannt war, wurde dessen Einfluss dabei massiv unterschätzt. So zeigten Surrey *et al.*¹⁷³, dass Nogita *et al.* nur die bereits dehydrogenierte Probe betrachteten. Die zur Identifikation des MgH_2 benutzten Beugungsbilder zeigen nicht wie in der Veröffentlichung angegeben die Reflexionen von $\beta\text{-MgH}_2$, sondern von MgO . Bei dem in den Aufnahmen verschwindenden MgH_2 handelte es sich tatsächlich um Mg, das durch dessen Oxidation in einem Nano-Kirkendall-Effekt verzehrt wurde.¹⁴⁹

Der Strahlenschaden an MgH₂ wurde quantitativ ebenfalls von Surrey *et al.*¹⁷ mittels EELS untersucht. Dabei wurden die Reaktionsumsätze in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und Strahlendosis aus den Integralen der MgH₂- und Mg-Volumenplasmonensignalen bestimmt (siehe Abb. 6.7) und die These der thermischen Dehydrogenierung von Isobe *et al.* durch eine rein radiolytische Zersetzung widerlegt. Dementsprechend nimmt die charakteristische Dosis für geringere Beschleunigungsspannungen und dickere Proben ab.

Zusätzlich schlagen Surrey *et al.* den folgenden radiolytischen Dehydrogenierungsmechanismus vor. MgH₂ ist im Hochvakuum des TEMs instabil (vergl. Gleichung 4.2) und liegt metastabil vor. Dessen Stabilisierung beruht dabei auf der hohe Aktivierungsenergie für die Mg-Keimbildung, die bei Raumtemperatur nicht aufgebracht werden kann.¹⁷² Bei der radiolytischen Dehydrogenierung wird die Energie der Strahlelektronen durch die Anregung des MgH₂-Volumenplasmons auf die Probe übertragen und vermutlich die Mg-H-Bindung gebrochen. Da sich das MgH₂ in einem instabilen Zustand befindet, verlässt der Wasserstoff die Probe direkt. Es entstehen viele, homogen über das Beleuchtungsfeld verteilte Mg-Keime.

Danaie *et al.*¹⁷² verglichen diesen Mechanismus mit der thermischen *ex situ*-Dehydrogenierung und stellten unterschiedliche Reaktionsmechanismen fest. Dazu verwendeten sie die ESI um Mg und MgH₂ anhand der EELS-Signale ihrer Volumenplasmonen abzubilden. Im thermischen Fall treten in teilweise dehydrogenierten kugelgemahlenen MgH₂-NP isolierte Mg-Körner auf. Die entweder komplett oder nicht dehydrogenierten Körner deuten auf eine heterogene Mg-Keimbildung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit anschließendem schnellen Wachstum des Mg hin. Daher kann nach Danaie *et al.* nicht aus der radiologischen Dehydrogenierung auf den Mechanismus der thermischen Dehydrogenierung geschlossen werden. Zusätzlich wurden in den kugelgemahlenen NP (101)_β-Verformungszwillinge beobachtet. Durch entsprechende DFT-Berechnungen zeigten sie, dass diese thermodynamisch ebenso stabil sind wie MgH₂ im Volumen und somit

keine Destabilisierung von $\beta\text{-MgH}_2$ bewirken. Dennoch bewirken sie als Wasserstoffdiffusionswege eine kinetische Verbesserung.¹⁶⁷

Neben der Untersuchung der Dehydrogenierungsmechanismen wurde die *in situ*-Dehydrogenierung von einkristallinen MgH_2 -Nanofasern von Zhu *et al.* genutzt, um die Orientierungsbeziehung zwischen Mg und $\beta\text{-MgH}_2$ mittels hochauflösender TEM zu bestimmen und ein kristallografisches Modell der Reaktion zu erstellen (siehe Abschnitt 4.1.1 und Abb. 4.1).

Abseits der beschriebenen Untersuchung der Dehydrogenierung untersuchten Hamm *et al.* die *in situ*-Hydrogenierung von MgH_2 . Dabei wurde die dünne Lamelle einer Mg-Schichten mit Pd-Katalysatorschicht unter Wasserstoffatmosphäre in einer Zelle hydrogeniert. Mg und MgH_2 wurden dabei ebenfalls anhand ihrer spezifischen Volumenplasmonensignale in groben Zeitintervallen abgebildet, um die radiolytische Dehydrogenierung zu verhindern. Bei der Hydrogenierung bildet sich aus der ursprünglichen kolumnaren Mg-Schicht nanokristallines $\beta\text{-MgH}_2$ mit Korngrößen kleiner 20 nm. Die einzelnen Körner sind durch Kleinwinkelkorngrenzen getrennt. Diese Struktur bleibt auch nach der Dehydrogenierung erhalten.

Hamm *et al.* konnten diese Morphologie mittels der Finite-Elemente-Methode auf die mechanischen Spannungen während der Hydrogenierung zurückführen. Aufgrund der Volumenvergrößerung während der Hydrogenierung befindet sich das frisch gebildete MgH_2 unter Druckspannung. Das die MgH_2 -Front umgebene Mg befindet sich hingegen unter Zugspannung. Diese führt einer plastischer Verformung des Mg mittels Versetzungen. Diese Versetzungen kondensieren zu Kleinwinkelkorngrenzen und führen damit zur Nanostrukturierung des Mg. Diese Morphologie bleibt während der Hydrogenierung aufgrund der Orientierungsbeziehung zwischen Mg und MgH_2 erhalten. Die lokalen Spannungsfelder beeinflussen ebenfalls die Form der wachsenden MgH_2 -Front durch ihre (de)stabilisierende Wirkung auf das MgH_2 (siehe Gleichung 4.9).¹⁷⁴ Die Untersuchung von Hamm *et al.* zeigt einerseits die tiefgehenden Einblicke, die mittels *in situ*-TEM in die (De)hydrogenierungsmechaniken erlangt werden können, andererseits zeigt

sie deutlich den maßgeblichen Einfluss von mechanischen Spannungen auf die Struktur von Nanomaterialien zur Wasserstoffspeicherung.

4.2. Organische Solarzellen – *Bulk-Heterojunctions*

Die kausale Verbindung von Ausstoß von Treibhausgasen und der Klimakrise ist nicht zu leugnen. Gleichzeitig wird die größte der Welt zur Verfügung stehende Energiequelle immer noch minimal genutzt: Die Sonne liefert der Erde pro Jahr $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh. Durch Photovoltaik kann diese Energie direkt als elektrischen Strom nutzbar gemacht werden. Trotz dieses immensen Potentials lag der Marktanteil von Solarenergie 2020 in Deutschland lediglich bei rund 9 %.¹⁷⁵ Um diesen Marktanteil weiter zu steigern und den CO₂-Ausstoß langfristig zu reduzieren, ist es von großer Bedeutung, nicht nur günstigere und effizientere Technologien anzustreben, sondern breitere Anwendungsgebiete von Solarzellen zu erschließen. Organische Solarzellen (OSCs, engl. *Organic Solar Cells*) bieten hier immenses Potential für die nahe Zukunft, da sie aufgrund ihrer Eigenschaften auf bisher ungenutzten Oberflächen eingesetzt werden können.

Im Gegensatz zu ihren anorganischen Gegenstücken sind sie leichter, biegsam und können durch lösungsmittelbasierte Verfahren auf einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate aufgebracht werden. Gleichzeitig führen die lösungsbasierten Herstellungsverfahren und die Zusammensetzung der Zellen zu deutlich geringeren Umweltbelastungen. Da für ihre Herstellung keine Hochtemperaturprozesse notwendig sind, erreichen sie ebenfalls eine deutlich kürzere Energierückgewinnungszeit.¹⁷⁶ Anders als bei herkömmlichen Solarzellen bricht ihre Ausbeute nicht bei geringeren Beleuchtungsraten ein.¹ Dies eröffnet neue *In-door*-Anwendung z.B. für selbstversorgende IoT-Geräte.¹⁷⁷

Um OSCs zu einer attraktiven Alternative zu anorganischen Solarzellen zu machen, müssen ihre Effizienzen weiter gesteigert sowie ihre Langzeitstabilität verbessert werden. Für beides stellt die Morphologie der photoaktiven Schicht ein Schlüsselfaktor dar. Im Folgenden wird der theoretische Hinter-

grund zu OSCs anhand von sog. *Bulk-Heterojunctions* (BHJs) erläutert. Dieser am weitesten verbreitete Typ wird auch in der vorliegenden Arbeit untersucht. Der Fokus liegt dabei im Besonderen auf der Beziehung zwischen der Morphologie der BHJs und deren Effizienz. Außerdem wird ein kurzer Überblick über die verbreitetsten Methoden zur Charakterisierung der Morphologie gegeben.

4.2.1. Aufbau von *Bulk-Heterojunctions*

Mit der Beobachtung eines Photostroms in Antracen legte Pochettino 1906¹⁷⁸ den Grundstein für die erste 1958 von Kearns und Calvin¹⁷⁹ gebaute OSC. Der Strom blieb dabei durch die starke Coulomb-Bindung der Exzitonen (ca. 0,5 bis 1 eV) begrenzt, die zur Erzeugung freier Ladungsträger überwunden werden muss.¹⁸⁰ Dementsprechend stellte die Kombination eines Elektronendonors (D) und eines Elektronenakzeptors (A) zu einer *Heterojunction* einen weiteren Meilenstein der organischen Photovoltaik dar.¹⁸¹ Dies erlaubt eine effiziente Ladungstrennung an der D-A-Grenzfläche und den getrennten Transport von Elektronen und Löchern. Das vereinfachte Energieschema einer *Heterojunction* ist in Abb. 4.8 (links) dargestellt.

Trotz der effizienteren Ladungstrennung erlaubte die geringe Lebensdauer der Exzitonen in Verbindung mit deren langen Diffusionswegen hin zur D-A-Grenzfläche nur einen geringen Photostrom. Diese Problematik wurde durch BHJs überwunden, in denen kleine D- und A-Domänen überall zu kurzen Diffusionswegen zur Grenzfläche führen (siehe Abb. 4.8 rechts).^{181,182} Typischerweise werden die beiden Komponenten dazu in Lösung miteinander vermischt und z.B. mittels Rotationsbeschichter auf eine der Elektroden aufgebracht. Während des Trocknens entmischen sich die beiden Komponenten, sodass sich getrennte D- und A-Domänen ausbilden. In den ersten BHJs wurden halbleitende Polymere als Donoren und Fullerene bzw. halbleitende Polymere als Akzeptoren verwendet. Die Entwicklung von BHJs als Voraussetzung für die heute existierenden hocheffizienten Zellen⁵ zeigt die Schlüsselrolle der Morphologie für die Effizienz (PCE, engl. *Power Conversion Efficiency*) von OSCs.

Ausgehend von der ersten Polymer:Fulleren-BHJ¹⁸² standen Fullenderivate (Bsp. PC₆₀BM und PC₇₀BM in Abb. 4.9) mit verbesserter Löslichkeit während der letzten 20 Jahre als Akzeptoren im Vordergrund. Diese Fulle-

renakzeptoren (FAs) dominierten die Forschung vor allem aufgrund ihrer hohen Elektronenmobilität. Dem entgegen stehen die geringe Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts und schwer anpassbare Energieniveaus.¹⁷⁷ Daher wurde der Fortschritt der OSCs in diesem Zeitraum durch die Synthese neuer, effizienterer Donor Polymere getrieben. Ausgehend von einfachen konjugierten Polymeren wie P3HT (siehe Abb. 4.9) wurden diese von D-A-Copolymeren (auch *Push-Pull-Copolymere*) abgelöst (Bsp. PTB7, PBDB-T und ihre Derivate in Abb. 4.9). Deren Wiederholungseinheit enthält Elektronen spendende und Elektronen ziehende Gruppen, was eine bessere Anpassung der Absorption und der Energieniveaus an den Akzeptor erlaubt.^{183,184}

In den aktuellen hocheffizienten OSCs werden diese D-A-Copolymere mit Nichtfullerenakzeptoren (NFAs, engl. *Non-Fullerene Acceptors*) kombiniert. Diese bieten im Vergleich zu FAs den Vorteil, dass ihre Energieniveaus leicht beeinflusst werden können. Somit können diese an den Donor angepasst und eine starke Absorption eingestellt werden. Ein Vertreter dieser Klasse ist ITIC, das mit dem D-Polymer PTB7-TH erstmals eine vergleichbare PCE wie eine optimierte Fulleren solarzelle erreichte (6,6 % zu 7,3 %) (siehe Abb. 4.9).¹⁸⁵ ITIC verfügt über eine A-D-A-Architektur. Seine Energieniveaus können durch Substitution der Seitenketten angepasst werden. ITIC-TH besitzt beispielsweise niedrigere, besser an die Energieniveaus von PTB7-TH angepasste HOMO- und LUMO-Energien. So konnte für diese Kombination eine PCE von 8,5 % erreicht werden.¹⁸⁶ Eine weitere Klasse an NFAs gründet auf das Molekül Y6 mit einer A-DA'D-A-Architektur¹⁸⁷, das zusammen mit dem D-A-Polymer D18 die aktuelle Rekord-PCE von 18 %⁵ erreicht.

Die PCE ist definiert als

$$PCE = \frac{J_{SC}U_{OC}FF}{P_{in}}. \quad (4.10)$$

Dabei sind P_{in} die eingehende Lichtleistung, FF der Füllfaktor, U_{OC} die Spannung bei geöffnetem Stromkreis und J_{SC} der Kurzschlussstromdichte.

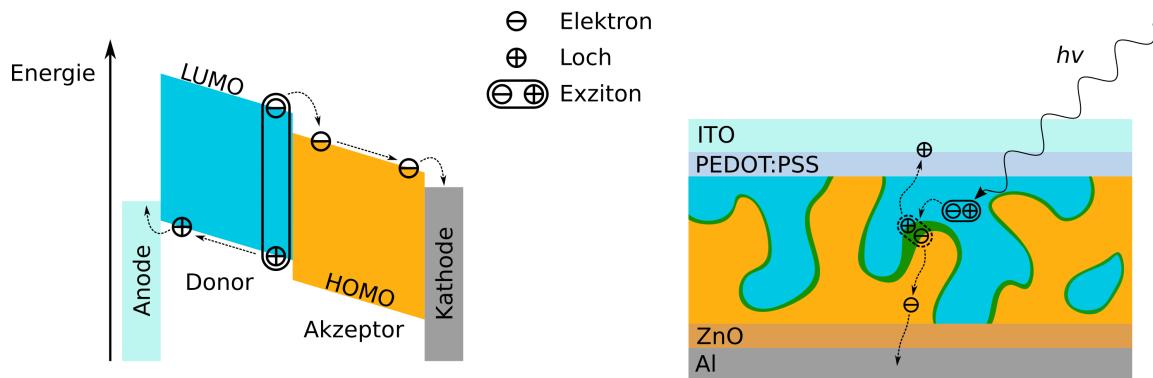


Abb. 4.8: Links: Vereinfachtes Energieschema einer *Heterojunction*, bei der ein Exziton an der D-A-Grenzfläche getrennt wird und das Elektron vom LUMO des Donors auf das LUMO des Akzeptors übergeht. Rechts: Schema einer BHJ mit Ladungstrennung in der Mischphase (grün). Funktion der gezeigten, typischen Schichten: ITO (Indium-Zink-Oxid, engl. *Indium Tin Oxide*): Anode; PEDOT:PSS (Poly-3,4-ethylendioxythiophen:Polystyrolsulfonat): Elektronenbarriere; ZnO: Lochbarriere; Al: Kathode.

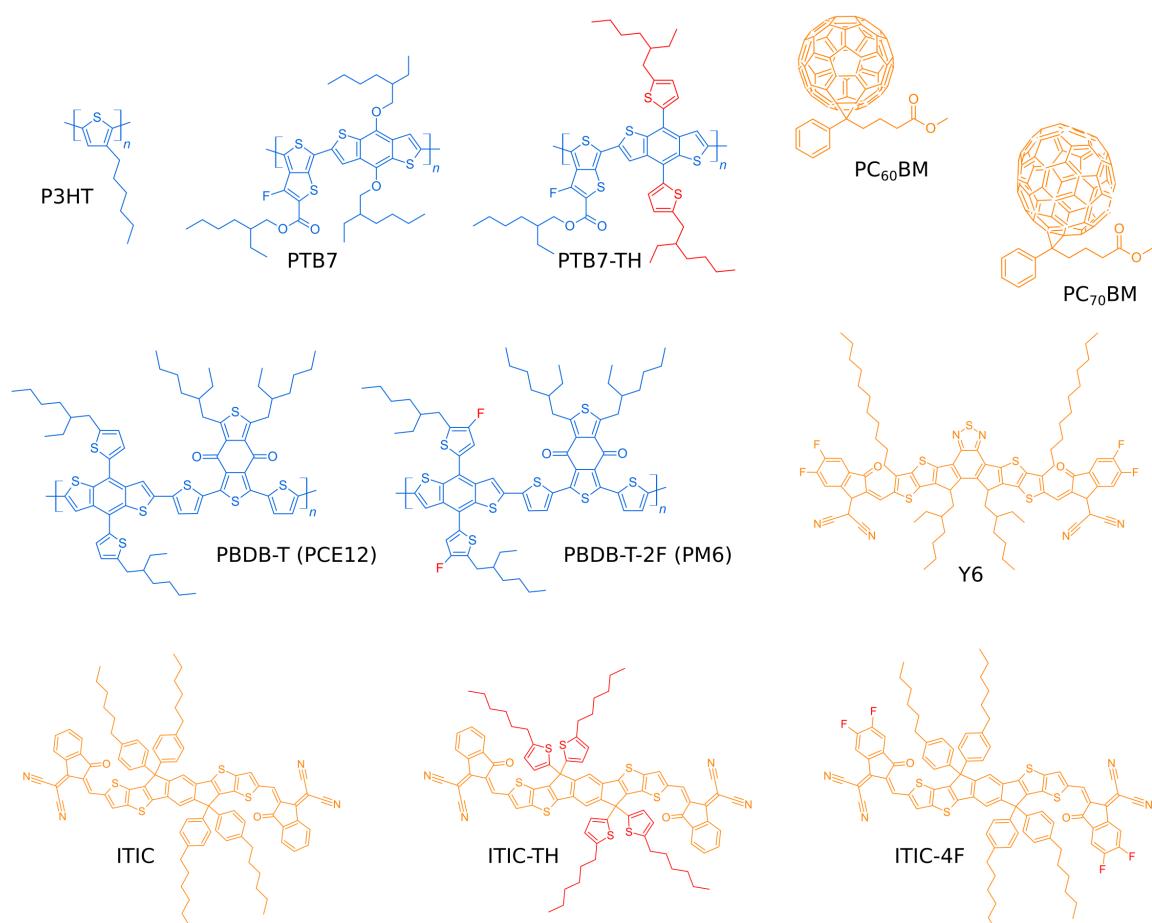


Abb. 4.9: Gängige Donor- (blau) und Akzeptormoleküle (orange) in BHJs. Modifikationen innerhalb einer Serie sind rot gekennzeichnet.

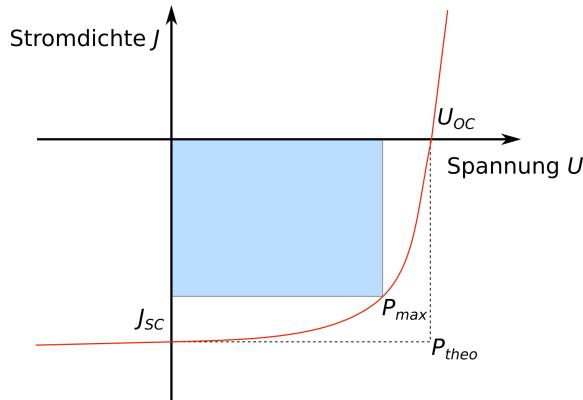


Abb. 4.10: Beispielhafte JV-Kurve einer BHJ mit dem Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Spannung bei geöffnetem Stromkreis U_{OC} und der Maximalleistung P_{max} . Der Füllfaktor entspricht dem Verhältnis aus der blauen Fläche (P_{max}) und der Fläche mit den Eckpunkten J_{SC} und U_{OC} (P_{theo} , gestrichelte Linie).

J_{SC} , U_{OC} und FF sind in Abb. 4.10, der JV-Kurve einer OSC illustriert. Der Füllfaktor ist das Verhältnis

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{theo}} = \frac{P_{max}}{J_{SC}U_{OC}} \quad (4.11)$$

zwischen erreichter maximalen Leistung P_{max} und der theoretisch möglichen Leistung P_{theo} . Physikalisch beschreibt der Füllfaktor die Extraktion und Rekombination der Ladungsträger in Abhängigkeit der Spannung.²⁰

Neben den elektronischen Eigenschaften der Moleküle wird die PCE vor allem von der Morphologie der BHJs bestimmt. Die Einflüsse der Morphologie, welche die Effizienz bestimmen, erstrecken sich von der Mikrometer- über die Nanometerskala bis hinunter auf die molekulare Ebene. Wichtige Parameter sind die Domänengröße und -reinheit, Kristallinität und die molekulare Orientierung bzw. Unordnung an der D-A-Grenzfläche.¹⁸⁴ Es ist z.B. mittlerweile allgemein akzeptiert, dass binäre FA-BHJs eine Mischphase aus Donor- und Akzeptormolekülen an ihrer Grenzfläche bilden^{188,189}, die die Ladungstrennung durch eine Energiekaskade unterstützt^{190–192}. Diese Erkenntnis ist nicht zuletzt auf deren Visualisierung mittels TEM zurückzuführen.¹⁸ Für NFA-BHJs ist die Existenz einer solchen Mischphase noch ungeklärt.

Aufgrund des großen Einflusses der Morphologie auf die PCE wird versucht diese zu optimieren. Gängige Praxis zur Optimierung der Morphologie

ist die Verwendung von Lösungsmitteladditiven und die Steuerung der Prozesstemperaturen sowie die Auslagerung bei erhöhten Temperaturen (engl. *thermal Annealing*) oder in Lösungsmittelatmosphäre (SVA, engl. *Solvent Vapour Annealing*). Ein interessantes Beispiel ist der Einfluss des thermischen Auslagerns auf das System PBDB-T:ITIC, bei dem sich in Abhängigkeit der Temperatur nicht nur die Kristallinität des ITICs, sondern auch dessen polymorphe Kristallstruktur ändert.¹⁹³ Ebenfalls wird die Morphologie durch die Seitenketten beeinflusst, die die Löslichkeit und intermolekulare Koordination bestimmen. Für Polymere trifft dies ebenfalls für die Wiederholungseinheit, das Molekulargewicht sowie die Taktizität zu.⁶

Um die Beziehung zwischen PCE und Morphologie besser zu verstehen, sind die fundamentalen Prozesse in OSCs im Folgenden zusammengefasst. Ihre Einflüsse auf die Stromdichte J_{SC} , die Spannung U_{OC} und den Füllfaktor FF werden besonders in Hinblick auf die Morphologie der BHJs diskutiert.

4.2.2. Fundamentale Prozesse in organischen Solarzellen

Die folgende Zusammenfassung basiert auf den ausführlicheren Quellen von Ramirez *et al.* 2018¹⁸⁴ sowie Han und Yi 2019²⁰. Zusammen mit Burke *et al.* 2015¹⁹⁴ liefern sie einen tiefgehenden Einblick in die fundamentalen Prozesse der photoaktiven Schicht und ihre Thermodynamik.

Die Prozesse zur Generierung des Photostroms sind:

- Erzeugung eines Exzitons durch Absorption eines Photons
- Diffusion des Exzitons zur D-A-Grenzfläche
- Dissoziation des Exzitons in einen *Charge-Transfer-Komplex* (CT) zwischen zwei D- und A-Molekülen mit anschließender Ladungstrennung
- Transport des Ladungsträgers zur Elektrode und Extraktion

Diese Prozesse sind im Jablonski-Diagramm in Abb. 4.11c zusammengefasst.^{20,184} Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem Grundzustand S_0 angeregt und bildet ein Frenkel-Exziton (ein lokalisierter Elektronen-Loch-Paar im Singulett-Zustand, siehe Abb. 4.11a). Dieses befindet sich aufgrund der starken vibronischen Kopplung in organischen Halbleitern in einem höherem Vibrationszustand, der zum niedrigsten angeregten Zustand S_1 relaxiert, bevor es zur D-A-Grenzfläche diffundiert. Da Exzitonen ungeladen sind, wird deren Diffusion nicht durch äußere Felder beeinflusst. An der D-A-Grenze dissoziert das Exziton zu einem Singulett-CT. Der CT kann als ein zwischen D- und A-Molekül aufgeteiltes Exziton verstanden werden (siehe Abb. 4.11a). Dadurch verfügt es über einen größeren Coulomb-Radius und seine Energie E_{CT} ist geringer, als die der Bandübergänge E_g von D und A (siehe Abb. 4.11).^{195–198}

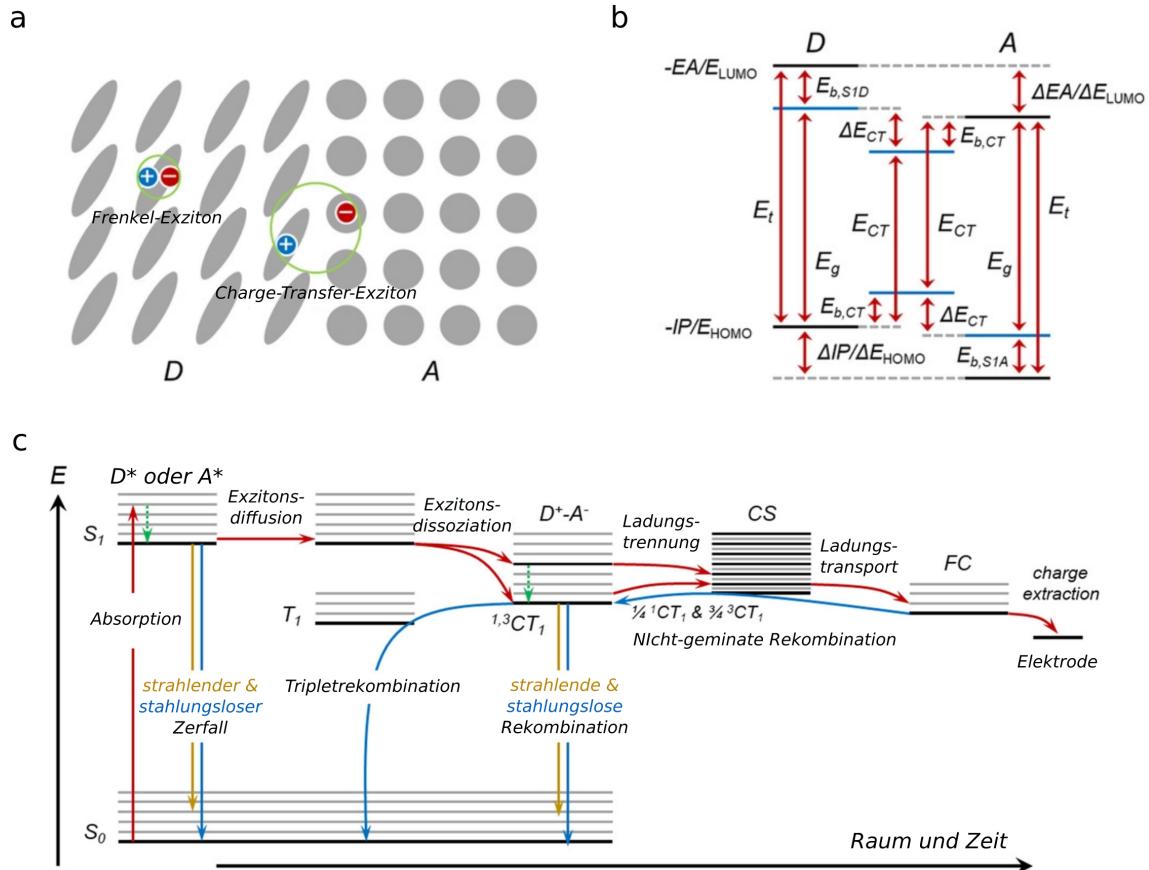


Abb. 4.11: Energetische Vorgänge während der Ladungstrennung in BHJs. (a) Gegenüberstellung von Frenkel- und Charge-Transfer-Exzitonen. (b) Erweitertes Energieschema einer BHJ. Die optische Bandlücke E_g ergibt sich aus der Differenz zwischen der elektronischen Bandlücke E_t ($-EA/E_{LUMO} - E_{HOMO}$) des Donors und dessen Exzitonsbindungsenergie $E_{b,S1D}$. Der CT-Komplex liegt entsprechend dessen Bindungsenergie $E_{b,CT}$ unterhalb des LUMOs des Donors. Die Differenz zwischen CT und optischer Bandlücke E_g liefert die Triebkraft für die Exzitonsdissoziation ΔE_{CT} . (c) Jablonski-Diagramm der Ladungserzeugung in BHJ. Die maßgeblichen Zustände sind der Grundzustand S_0 , der angeregte Singulett-Zustand S_1 des Donors bzw. Akzeptors D^* oder A^* , die Singulett- bzw. Triplett-Charge-Transfer-Zustände 1CT_1 bzw. 3CT_1 , der niedrig liegende Triplett-Zustand T_1 , sowie der getrennte Zustand CS und die freien Ladungsträger FC . Mit Erlaubnis reproduziert von Han und Yi 2019²⁰, Copyright © 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH.

Die Triebkraft für die Dissoziation des Exzitons zum CT wird durch die Energiedifferenz

$$\Delta E_{CT} = E_g - E_{CT} \quad (4.12)$$

zwischen der optischen Bandlücke E_g und der Energie des CTs E_{CT} beeinflusst (siehe ausführliches Bandschema Abb. 4.11b). Sowohl der S_1 - als auch der niedrigste CT_1 -Zustand können strahlend und strahlungslos rekombinieren. Allerdings kann die strahlende Rekombination für den 1CT_1 -Zustand wegen ihrer geringen Effizienz vernachlässigt werden. Zusätzlich eröffnet die Rekombination von Ladungsträgern an der D-A-Grenzfläche einen weiteren Zerfallspfad über einen niedrig liegenden Triplett-Zustand T_1 . Dieser wird zugänglich, da die nicht-geminate Rekombination (Rekombination von aus unterschiedlichen Exzitonen stammenden Ladungsträgern) eines Lochs und eines Elektrons einer Spinstatistik mit 1/4 Triplett- (3CT_1) und 3/4 Singulett-Zuständen (1CT_1) gehorcht.

Alternativ zur Ladungstrennung über den CT-Zustand^{184,199,200} können nahe an einer Grenzfläche erzeugte Exzitonen mit überschüssiger Energie ballistisch transportiert werden und ohne zu relaxieren über einen „heißen“ CT-Zustand getrennt werden. Eventuell überspringen diese heißen Exzitonen den CT-Zustand sogar ganz.^{201–205}

Aus den beschriebenen Prozessen ergeben sich die im folgenden beschriebenen Auswirkungen auf den Photostrom, den Füllfaktor und die Spannung von OSCs.

4.2.3. Auswirkungen auf den Photostrom und Füllfaktor

Aus den zuvor beschrieben Prozessen ergibt sich die für den Photostrom maßgebliche externe Quanteneffizienz

$$EQE_{PV} = \eta_{abs} IQE_{PV} = \eta_{abs} \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}. \quad (4.13)$$

Dabei entspricht η_{abs} der Absorptionseffizienz und IQE_{PV} der internen Quanteneffizienz aus der Diffusionseffizienz η_{ED} , mit der die Exzitonen die D-A-Grenzfläche erreichen, der CT-Bildungs und -Trennungseffizienz η_{CT} und der Ladungstransport- und Extraktionseffizienz η_{CC} . Alle diese Größen werden durch die Morphologie der BHJ beeinflusst, die sich somit auf den Photostrom und den Füllfaktor auswirkt.

Wie bereits beschrieben, erhöht die nanoskalige Morphologie von BHJs die Diffusionseffizienz η_{ED} durch verkürzte Exzitondiffusionswege zur D-A-Grenzfläche. Der große Einfluss der Diffusionseffizienz wird durch die unterschiedlichen Zeitskalen von Exzitondiffusion und Ladungstrennung deutlich. Typische Diffusionslängen sind 5 bis 20 nm bei einer Exzitonlebensdauer von 100 ps bis 1 ns.^{20,181,182,206} Die Exzitondissoziationszeit liegt hingegen, abhängig von der Triebkraft und elektronischer Kopplung zwischen Donor und Akzeptor, zwischen 20 und 300 fs.^{207–209}

In Bezug auf die Morphologie wird die Dissoziationseffizienz durch die lokale, molekulare Anordnung zwischen D und A beeinflusst. Die Dissoziation ist durch eine stärkere elektronische Kopplung effizienter, wenn sich das D-Molekül in *edge-on* Orientierung zum Fullerenakzeptor befindet.^{210,211} Außerdem beeinflusst die räumliche Zuordnung des Akzeptors zur D- oder A-Einheit von D-A-Copolymeren die Ladungsträgerrekombination.^{192,212} Ebenso verbessern kristalline Fullerendomänen die Dissoziation an der Grenzfläche durch Ladungsdelokalisation.^{213–216} Dies könnte aber auch zu einer erhöhten Rekombination führen. Exzessive Delokalisation führt außerdem zu einer Verringerung der CT-Energie E_{CT} und damit zu einem

Spannungsverlust.^{194,195,215,217} Dies wird im folgenden Abschnitt gesondert diskutiert.

Die Absorptionseffizienz η_{abs} wird neben den optischen Anregungen der Moleküle auch durch deren Orientierung und die Schichtdicke bestimmt.¹⁸⁴ Für eine effiziente Absorption ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ein großer Schichtdicken notwendig. Dies führt allerdings zu einer Verringerung des Füllfaktors, wodurch ein Kompromiss zwischen beidem gefunden werden muss. So sind effiziente BHJs mit optimaler EQE_{PV} typischerweise 100 nm dick, während ca. 300 nm für eine optimale Absorption notwendig wären.^{218,219,219} Dem zugrunde liegt die niedrige Mobilität der Ladungsträger in organischen Halbleitern, die in dicken Schichten nur langsam extrahiert werden. Die hohe Ladungsträgerdichte führt zu Raumladungszonen, die das interne elektrische Feld der Solarzelle aufheben und dadurch den Ladungstransport weiter verschlechtern. Dies führt zu einer erhöhten Rekombination und damit Stromverlust.^{218,220} Dagegen steht die Kristallinität als morphologischer Parameter. Die Ladungsträgermobilität kann sich um mehrere Größenordnungen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen unterscheiden.²⁰ Allerdings sind für einen hohen Füllfaktor nicht nur hohe, sondern auch ausgeglichene Elektronen- und Löchermobilitäten notwendig.²²¹ Ebenfalls trägt eine verringerte Ladungsträgerrekombination, etwa durch die Mischphase an der D-A-Grenzfläche, zur Erhöhung des Füllfaktors bei.^{218,222}

4.2.4. Auswirkungen auf die Spannung

Intuitiv würden die in Abb. 4.11c beschrieben Zerfallsprozesse einer Verringerung des Photostroms zugeordnet werden. Da diese die Gesamtenergie des Systems (der BHJ) herabsetzen, führen sie auch zum Spannungsverlust. Diese Einflüsse auf die Spannung bei geöffnetem Stromkreis U_{OC} sind gegeben durch

$$qU_{OC} = E_g - q\Delta U_{OC} = E_g - q\Delta U_{CT} - q\Delta U_{rad} - q\Delta U_{nr}. \quad (4.14)$$

Dabei ist q die Elementarladung und E_g die optimale Bandlücke als Differenz zwischen den beiden niedrigeren (den optischen) Bandlücken von D und A (siehe Abb. 4.11b) und ΔU_{OC} der gesamte Spannungsverlust. ΔU_{CT} entspricht dem Spannungsverlust durch die Triebkraft für die Exzitondissociation ΔE_{CT} (vergl. Gleichung 4.12). ΔU_{rad} und ΔU_{nr} beschreiben den Spannungsverlust durch die strahlende und strahlungslose Rekombination des Exzitons. Die beiden letzten Terme sind schwer zu modifizieren und führen daher in allen Solarzellen zu einem ähnlichen Spannungsverlust von $0,6 \pm 0,5$ eV.¹⁹⁴ Dennoch bieten besonders NFA die Chance, den strahlungslosen Verlust durch eine entsprechende Molekülarchitektur zu reduzieren.^{20,184}

Für FA-BHJs wurde gezeigt, dass eine effiziente Ladungstrennung erst ab einer Triebkraft von $E_{CT} > 100$ meV erreicht werden kann.²²³ Somit muss dieser Spannungsverlust in Kauf genommen werden. Jedoch enthält die experimentell gemessene Triebkraft

$$E_{CT}^{exp} = E_{CT} - \frac{\sigma_{CT}^2}{2k_B T} \quad (4.15)$$

ebenfalls einen Beitrag durch die energetische Unordnung an der Grenzfläche σ_{CT}^2 , die experimentell aus der Absorption des CT-Zustands mit Hilfe der Marcustheorie bestimmte werden kann.¹⁹⁴ Übertragen auf die Morphologie bedeutet dies, dass die energetische Unordnung in Form der Mischphase an

der Grenzfläche reduziert werden muss, um den Spannungsverlust ΔU_{OC} zu reduzieren. Es sei aber noch einmal betont, dass eine komplette Elimination der Mischphase zu erhöhter Rekombination von Ladungsträgern führt. Dies zeigt die Notwendigkeit, die Mischphase möglichst akkurat auf kleinen Längenskalen abzubilden, um eine verlässliche Effizienz-Strukturkorrelation zu ermöglichen.

An dieser Stelle wird noch einmal angemerkt, dass die hier beschriebenen Erkenntnisse vor allem aus der Untersuchung von FA-BHJs hervorgegangen sind und daher nicht zwangsweise auf NFA-Systeme übertragen werden können. Diese zeigen beispielsweise auch bei fehlender Triebkraft für die Exzitondissoziation eine schnelle und effiziente Ladungstrennung.^{224–227} Eine mögliche Erklärung liefert die starke energetische Kopplung zwischen 1CT_1 - und S_1 -Zustand.^{228,229}

Die hohen Effizienzen der NFA-BHJs rücken die Langzeitstabilität der OSCs immer weiter in den Vordergrund. Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die maßgeblichen Effekte gegeben, die die Lebensdauer von OSCs begrenzen. Das besondere Augenmerk liegt hier ebenfalls auf der Morphologie.

4.2.5. Auswirkung auf die Langzeitstabilität

Die Langzeitstabilität von OSCs bzw. der Verlust von PCE wird sowohl durch die Degradation der Moleküle als auch der Morphologie bestimmt. Die Gegenwart von Sauerstoff oder Feuchtigkeit führt zur photochemischen Oxidation der organischen Halbleiter (engl. *Photo Bleaching*)^{230–234} oder der Elektroden^{235,236} und somit dem Verlust ihrer elektronischen Eigenschaften. Hier bieten NFAs ebenfalls den Vorteil, die photochemische Stabilität durch Anpassung ihrer Struktur zu beeinflussen.¹⁷⁷

Auch in der Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser wird ein PCE-Verlust unter Beleuchtung beobachtet. Diese als *Burn-In* bezeichnete Degradation ist üblicherweise schnell bei beginnender Beleuchtung und setzt sich dann mit verminderter PCE-Verlustrate fort. *Burn-In* wird sowohl durch chemische als auch morphologische Vorgänge hervorgerufen. In FA-BHJs findet dies durch Dimerisierung der Fullerene, die Entmischung von Donor und Akzeptor zu größeren Domänen sowie Unordnungseffekte statt.^{237–239} Die chemische Degradation des NFAs ITIC findet hingegen nicht über dessen Dimerisierung statt. Ein bekannter Mechanismus ist seine durch die ZnO-Zwischenschicht katalysierte Zersetzung.^{240–246}

Für ITIC und dessen Derivate wurde in BHJs mit PBDB-T ebenfalls eine Veränderung ihrer molekularen Konjugation während des *Burn-Ins* festgestellt. Diese Veränderung ist stark von den Seitenketten des Derivats abhängig. Für ITIC selbst wurde der *Burn-In* durch einen Wechsel von einer *Face-On-* zur einer *Edge-On*-Orientierung zum Substrat begleitet.²⁴⁷ Für dasselbe System wurde ebenfalls eine vertikale Entmischung beobachtet, die zur Häufung von je einer Komponente an den beiden Elektroden und damit zu verringelter Perkolation und erhöhter Rekombination führt.²³⁶ Dementsprechend kann ein starker *Burn-In* für schlecht mischbare Systeme erwartet werden. Diese müssen für eine optimale Effizienz nahe der Perkolationsgrenze gequencht werden, um eine Elektronenperkolation durch den

Donor in der Akzeptorphase zu erreichen.²⁴⁸ Dieser instabile Zustand führt allerdings zum *Burn-In* durch Entmischung von Donor und Akzeptor.²⁴⁹ Dementsprechend wurde gezeigt, dass der *Burn-In* durch eine Erhöhung der Löslichkeit des Akzeptors mittels Seitenkettenmodifikation verringert werden kann.²⁵⁰

Diese kurze Zusammenfassung zeigt, wie wichtig die Morphologiekontrolle nicht nur für die PCE, sondern auch die Langzeitstabilität der OSCs ist. Obwohl die Wichtigkeit der Morphologie in der Literatur ständig betont wird, haben sich noch keine Merkmale einer ideale Morphologie herauskristallisiert.^{6,184} Dies hat den Grund, dass sich ihre Parameter über eine große Längenskala erstrecken und die Methoden zu ihrer Erfassung anspruchsvoll oder nicht immer zugänglich sind. Dementsprechend wird die Morphologie vor allem durch *Trial and Error* optimiert, anstatt festen Prinzipien zu folgen. Besonders für NFAs wäre es wichtig, diese Prinzipien zu verstehen, da sich bestehenden Erkenntnisse aus den FA-Systemen nicht zwangsweise auf die stark unterschiedlichen Moleküle übertragen lassen. Stattdessen bietet die Entschlüsselung und Visualisierung der Morphologie die Chance, die maßgeblichen Effekte zur Photostromerzeugung in hocheffizienten NFA-Systemen besser zu verstehen und daraus Prinzipien für die Morphologie und die Molekülarchitektur der NFAs, die diese stark beeinflusst, abzuleiten. Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die Methoden zur Charakterisierung der Morphologie von BHJs gegeben.

4.2.6. Charakterisierung der Morphologie

Für die Untersuchung der vom Mikrometer- bis in den Ångströmbereich reichenden morphologischen Charakteristika von BHJs steht eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung. In diesem Abschnitt werden die gängigsten Methoden kurz zusammengefasst und diskutiert. Einen vollständigeren Überblick liefern Pfannmöller *et al.* 2013²⁵¹ und Zhao *et al.* 2018⁶.

Es ist sinnvoll, die Charakterisierungsmethoden in Ensemble- und ortsaufgelöste, abbildende Methoden zu unterteilen. Ensemblemethoden erfassen die gemittelten Eigenschaften der BHJ, während ortsaufgelöste Methoden, also die Mikroskopie, die Möglichkeit bieten, die Morphologie direkt zu visualisieren. Dabei muss unterschieden werden, ob die Methode sensitiv gegenüber dem Volumen der BHJ oder deren Oberfläche ist. Diese beiden Unterteilungen sind in der Matrix in Abb. 4.12 zusammen mit der typischen Auflösungsgrenze dargestellt. Die gängigsten Methoden sind TEM, Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*) und Großwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall (GIWAXS, engl. *Grazing Incidence Wide-Angle X-Ray Scattering*).

Bei der volumensensitiven Ensemblemethode GIWAXS wird die Probe mit charakteristischen Röntgenstrahlen in Reflexionsgeometrie bestrahlt um das Signal der dünnen BHJs zu erhöhen. Die Röntgenbeugung gewährt wie die in Abschnitt 5.1.2 beschriebene Elektronenbeugung (ED, engl. *Electron Diffraction*) Einblicke in die Kristallinität, Kristallstruktur, Gitterabstände und andere Periodizitäten wie den π - π -Stapelabstand. Zusätzlich lässt sich die Kristallgröße durch die Scherrer-Gleichung^{252,253} quantifizieren. Das Ergebnis ist dabei zwar über das Volumen der BHJ gemittelt, erlaubt durch die Beugungsgeometrie aber die Differenzierung der Morphologie innerhalb (engl. *In-Plane*) und außerhalb (engl. *Out-Of-Plane*) der Probenebene und gibt damit Einblick in die Orientierung der Strukturen.

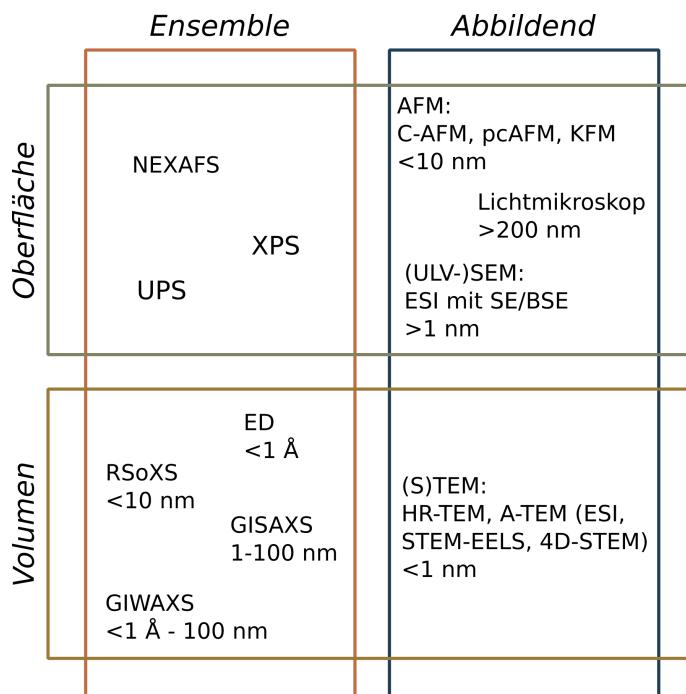


Abb. 4.12: Matrix zur Unterteilung gängiger Methoden zur Charakterisierung der Morphologie von BHJs und ihrer Auflösungsgrenzen.

Mittels Kleinwinkelstreuung in streifendem Einfall (GISAXS, engl. *Grazing Incidence Small-Angle Scattering*) lassen sich morphologische Parameter abseits der Kristallinität bestimmen. Durch Modellierung der winkelabhängigen Intensitätsverteilung lassen sich die Größe, die Größenverteilung, die Form und der Abstand der Domänen bestimmen.²⁵⁴ Eine alternative Methode ist RSoXS (engl. *Resonant Soft X-Ray Scattering*), bei der die Energie der Röntgenstrahlen an charakteristische Anregungen der Moleküle und ihrer Atome angepasst wird. Aus der streuwinkelabhängigen Intensität kann die Größe der Domäne mit einer Auflösung $<10\text{ nm}$ bestimmt werden. Durch unterschiedliche Resonanzen der einzelnen Komponenten können deren morphologische Charakteristika getrennt bestimmt werden. Außerdem kann durch die Gesamtintensität auf die Reinheit der Domänen geschlossen werden.^{6,255}

Durch die oberflächensensitiven Spektroskopiemethoden Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) und Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS, engl. *Near Ed-*

ge X-Ray Absorption Fine Structure) können die Anteile der Komponenten an der Oberfläche quantifiziert werden. Die Differenzierung der beiden Komponenten beruht dabei auf den unterschiedlichen Elementverteilungen der D- und A-Moleküle bzw. deren unterschiedlichen Bindungen. Durch die Kombination mit Kathodenerstäubung (engl. *Sputtern*) können Tiefenprofile erstellt und die vertikale Entmischung der BHJs bestimmt werden.^{256,257} Mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS, engl. *Ultraviolet Photon Spectroscopy*) kann hingegen die Energiediagramm der BHJs an der Oberfläche aufgeklärt werden. Durch die Kombination mit Argon-Cluster-Ätzen, bei dem die elektronische Struktur der Materialien erhalten bleibt, lassen sich ebenfalls Vertikalprofile erstellen.²⁵⁸

Ein Vorteil von abbildenden Methoden gegenüber Ensemblemethoden ist die Möglichkeit, die Morphologie direkt zu visualisieren. Auf der Mikrometerskala bietet sich dafür die Lichtmikroskopie an.⁶ Allerdings spielen sich die fundamentalen Prozesse zur Photostromerzeugung im Bereich einiger Nanometer (z.B. Exzitonsdiffusion) und auf molekularer Ebene (Ladungstrennung) ab. Daher ist es notwendig, die Morphologie mit der entsprechenden Auflösung abzubilden.

Es ist hinreichend bekannt, dass abbildende Methoden auf funktionellen Signalen – d.h. Signalen, die auf die spezifischen Eigenschaften der Komponenten und Phasen zurückgehen – beruhen müssen. Nur so kann verlässlicher Kontrast zwischen den Komponenten erzeugt und die Morphologie der BHJs visualisiert werden.²⁵¹ Dennoch ist es üblich, AFM-Topographie- und Phasenabbildungen* für die Beurteilung der Morphologie heranzuziehen. Besonders letzteres liefert irreführende Ergebnisse.²⁵¹ Die Erzeugung von funktionellen Signalen mittels AFM erfordert über die Standardausstattung hinausgehende Versuchsaufbauten. Ein Beispiel ist cAFM (engl. *Conductive AFM*), bei dem die AFM-Spitze als Kontakt verwendet wird, um die Dunkelströme lokal zu messen.²⁵⁹ Seine Abwandlung pcAFM (engl. *Photo Conductive AFM*) misst analog den lokalen Photostrom.²⁶⁰ Es wurde gezeigt, dass die mittels beider Methoden bestimmten Ströme örtlich nicht

*Hier meint „Phase“ nicht die Materialphase, sondern die Phasenverschiebung des Kantilevers.

miteinander korrelieren. Hohe Dunkelströme entstehen dort, wo sich die BHJ durchziehende Donor- oder Akzeptorregionen befinden und somit eine gute Loch- bzw. Elektronenleitfähigkeit zwischen den Elektroden ermöglichen. Hohe Photoströme entstehen hingegen in Regionen, an denen zusätzlich eine D-A-Grenzfläche vorliegt.^{261,262} Dies zeigt zwar, dass es mit entsprechendem Vorwissen möglich ist, von Oberflächensignalen auf die Morphologie im Volumen zu schließen, aber auch wie vorsichtig diese Signale interpretiert werden müssen.²⁵¹

Ebenfalls können funktionelle Materialkontraste mittels Kelvinsondenkraftmikroskopie (KFM engl. *Kelvin-Probe Force Microscopy*) erzeugt werden. Dabei wird die Austrittsarbeit lokal an der Oberfläche gemessen.²⁶³ Mittels KFM wurden an BHJs Auflösungen von 2 nm erreicht.²⁶⁴ Üblicherweise liegt die Auflösung von AFM-basierten Methoden jedoch niedriger im Bereich von 10 bis 20 nm.^{6,251,265}

Höhere Oberflächenauflösungen können mittels SEM, besonders ULVSEM (siehe Abschnitt 5.2) erreicht werden. In herkömmlichen SEMs stellt die Kontrasterzeugung zwischen Donor und Akzeptor ein fundamentales Problem dar. Dennoch konnte mithilfe von Sekundärelektronenspektroskopie eine Trennung von P3HT- und PCMB-Domänen sowie der Mischphase erreicht werden.²⁶⁶ Dies ist ebenfalls durch die Spektren rückgestreuter Elektronen möglich, wie im Verlauf der vorliegenden Arbeit gezeigt wird (siehe Abschnitt 6.3.2).

Da die Probe im TEM durchstrahlt wird, wird hier im Gegensatz zum SEM ihre Volumenmorphologie abgebildet. Ebenso wie AFM-Topographieaufnahmen führen auch Hellfeldaufnahmen im TEM zu Fehlinterpretationen der Morphologie.^{6,21} Dennoch ist es weit verbreitet, diese zur morphologischen Charakterisierung heranzuziehen.^{267–270} Dazu wird mit variablem Defokus gearbeitet, um bestimmte Ortsfrequenzen in den Aufnahmen zu verstärken (siehe Abschnitt 5.1.4, Abb. 5.7), was zu irreführenden Kontrasten führt. Mittels analytischer TEM (ATEM) können hingegen funktionelle Signale dazu verwendet werden, um Kontrast zwischen den Domänen zu erzeugen. Dies kann im TEM mittels elektronenspektroskopischer Bildgebung und

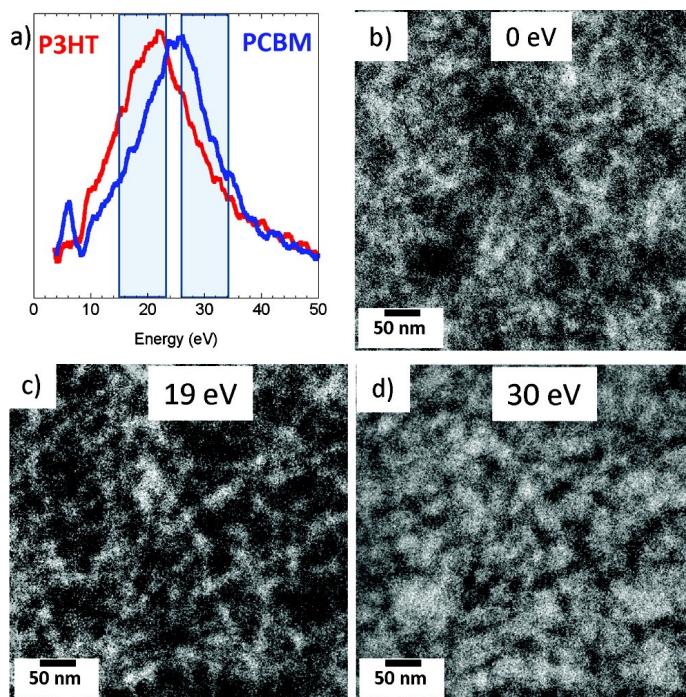


Abb. 4.13: Visualisierung der D- und A-Domänen einer P3HT:PC₆₀BM-BHJ mittels ESI. (a) Niederverlust-EELS-Signale der beiden reinen Komponenten. Die Anregung des Volumenplasmons liefert das stärkste funktionelle Signal. Die Balken markieren die Energiefenster für die entsprechenden ESI-Aufnahmen. (b-d) ESI-Aufnahme der BHJ mit einem Energiespalt von 8 eV Breite bei 0, 19 bzw. 30 eV. Reproduziert von Drummy *et al.* 2011²⁷¹, Copyright © 2011 American Chemical Society.

im RasterTEM (STEM, engl. *Scanning TEM*) mittels für die Komponenten spezifischen EELS-Signale erreicht werden.^{18,271,272} Abb. 4.13 zeigt ein Beispiel für die Kontrasterzeugung zwischen P3HT und PC₆₀BM.²⁷¹ Das Niederverlustspektrum in (a) zeigt die unterschiedlichen EELS-Signale aufgrund der Anregung des Volumenplasmons der beiden Komponenten. (b) und (c) zeigen ESI-Aufnahmen (siehe Abschnitt 5.1.3), in denen diese Signale zur Kontrasterzeugung und der Visualisierung von P3HT (c) und PC₆₀BM genutzt wurden.

Die Visualisierung anhand zweier komplementärer ESI-Aufnahmen ist allerdings durch Dickenkontrast (vergl. Abschnitt 5.1.3) fehlerbehaftet und stark rauschanfällig. Eine bessere Unterscheidung der D- und A- Domänen wurde mittels ESI-Spektren erreicht.¹⁸ Dabei werden aus einer Serie an ESI-Aufnahmen (siehe ebenfalls Abschnitt 5.1.3, Abb. 5.5) ortsaufgelöste Spektren erzeugt. Hier kann der Dickenkontrast durch eine Normierung der

Spektren über die Gesamtintensität reduziert werden. Eine Herausforderung für die Diskriminierung der Phasen stellen allerdings die Ähnlichkeit der Spektren, das statistische Rauschen der ESI-Aufnahmen sowie die Größe der Datensätze dar. Für einen Bildausschnitt mit 512 auf 512 Pixeln ergeben sich 262.144 Einzelspektren. Diese Probleme konnten durch multivariate statistische Ansätze (MSA) – oder verallgemeinert *Machine Learning* – gelöst werden (siehe Abschnitt 5.3, Abb. 5.22). Dadurch konnten neben den D- und A-Domänen auch die Mischphase einer FA-BHJ visualisiert werden.¹⁸ Die so erzeugten Materialkarten können mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen (HRTEM, engl. *High Resolution TEM*) kombiniert werden. Diese bilden die Periodizität von zum Strahl günstig orientierten Kristallen ab und bergen somit die Informationen über die Kristallinität der Probe.²¹

Neben den spezifischen EELS-Signalen konnten Donor- und Akzeptordomänen auch mittels 4D-STEM und multivariater statistischer Ansätze identifiziert werden.²⁷³ Bei 4D-STEM wird an jedem Rasterpunkt des fokussierten Strahls ein komplettes Beugungsbild aufgenommen, das neben der Kristallinität auch die spezifische Nahordnung der Moleküle widerspiegelt.

Dies unterstreicht eindrücklich die Vielseitigkeit von ATEM, mit der die Morphologie mittels chemischer (EELS und ESI) und kristallographischer (Elektronenbeugung und HRTEM) Information aufgeklärt werden kann. Je nach Methode (siehe Abschnitt 5.1.3) kann hier (Sub-)Nanometerauflösung erreicht werden. Diese Einblicke in die Morphologie lassen sich mittels Elektronentomographie (siehe Abschnitt 5.1.5) auf die dritte Dimension erweitern, sodass neben der lateralen Morphologie auch die vertikale Morphologie visualisiert werden kann.²⁷⁴

Diese kurze Zusammenfassung zeigt die Vielfältigkeit der Methoden, die zur Charakterisierung der Morphologie zur Verfügung stehen. Ensemblemethoden bieten die Möglichkeit der leichten Quantifizierung morphologischer Charakteristika. Mikroskopische Methoden bieten hingegen den Vorteil, die Morphologie direkt zu visualisieren. Eine Kombination beider Klassen ist daher sinnvoll. So kann RSoXS die Visualisierung der Morphologie mittels

TEM ebenfalls durch die Quantifizierung ihrer Reinheit ergänzen.⁶ Unter den abbildenden Methoden liefert die Elektronenmikroskopie nicht nur die höchste Auflösung, sondern auch das vielseitigste Werkzeug. Es kombiniert ortsaufgelöste, chemische Information, die eine Identifikation der Donor-Akzeptordomänen erlaubt, mit lokaler Information über die Kristallinität. Die Verknüpfung beider Informationen bietet deutliche Vorteile gegenüber beispielsweise GIWAXS als Ensemblemethode zur Bestimmung der Kristallinität. So erlaubt die Kombination von ESI und HRTEM eine eindeutige Zuweisung der Kristalle zu einer der beiden Materialdomänen, selbst wenn diese ähnliche Gitterabstände besitzen.^{21,22} Dies ist mit GIWAXS oder HRTEM allein nicht möglich. Außerdem kann so die Kristallinität gezielt an den Grenzflächen betrachtet werden.

Herausforderungen bei der Analyse mittels ESI bietet die Unschärfe durch die Projektion der Probeninformation in ein zweidimensionales Bild und das statistische Rauschen der ESI-Aufnahmen. In Bezug auf NFAs wird diese Problematik durch ihre den Donorpolymeren ähnlichen chemischen Zusammensetzungen und Strukturen verstärkt. Dies führt zu ähnlicheren EELS-Signalen beider Komponenten im Vergleich zu FA-Systemen. Daher müssen von bestehenden multivariaten Ansätzen¹⁸ ausgehend Leistungsfähigere Verfahren entwickelt werden, die auch unter diesen veränderten Voraussetzungen verlässliche Ergebnisse produzieren. Besonders die Grenzfläche und die Mischphase, für die in den effizienten NFA-Systemen ein geringerer Anteil erwartet werden kann, müssen hier möglichst zuverlässig differenziert werden.

Ein Problem bei der TEM ist die Schädigung und die Zerstörung der elektronischen Struktur der strahlenempfindlichen organischen Materialien durch die hochenergetischen Strahlelektronen (typischerweise 30 bis 300 keV). Die Differenzierung von D- und A-Domänen findet daher tatsächlich durch die geschädigten Moleküle statt, die vergleichbare Volumenplasmonen besitzen wie die ungeschädigten Materialien.^{18,21,22} Dennoch verfälscht die Schädigung – und damit die Veränderung der Probe während der Untersuchung – die Ergebnisse und ist daher unerwünscht. Eine Möglichkeit, sowohl den

Strahlenschaden als auch die Unschärfe durch die Projektion zu reduzieren, bietet seit kurzem die ULVSEM, bei der die Energie der Strahlelektronen auf <500 eV reduziert wird. Daher wird in der vorliegenden Arbeit ergänzend die ULVSEM als weitere abbildende Methode zur Charakterisierung der Morphologie von BHJs untersucht.

4.3. Zusammenfassung

Das Materialsystem Mg / MgH₂ und organische BJHs werden maßgebliche Beiträge zu einer CO₂-neturalen Energiewirtschaft leisten. Trotz ihrer unterschiedlichen Anwendungen und Arten weisen beide ähnliche Ansätze und Herausforderungen hinsichtlich der Analytik auf. Die Eigenschaften der Energiematerialen werden durch ihre Nanostrukturen bestimmt. Im Fall von Mg wird durch Nanostrukturierung versucht, die Thermodynamik und Kinetik der (De)Hydrogenierung zu beeinflussen. In BHJs werden feine Nanostrukturen benötigt um eine effiziente Trennung der Exzitonen zu erreichen. Dies macht hochauflösende Methoden notwendig um die relevanten Strukturen abzubilden. Zusätzlich müssen Mg und MgH₂ bzw. D- und A-Domänen voneinander diskriminiert werden können. Durch die Kombination von hoher Auflösung und spektroskopischer Information hat sich für beide Systeme die TEM bewährt. In beiden Fällen kann Kontrast durch die unterschiedlichen EEL-Signale der Volumenplasmonen erzeugt werden. Die unterschiedlichen Energien dieser Anregungen beruhen auf den chemischen Bindungen des Materials und spiegeln somit ihre Eigenschaften wider. Daher werden sie als funktionelle Signale bezeichnet. Diese funktionellen Signale werden in der vorliegenden Arbeit genutzt um materialspezifische Fragestellungen zu beantworten.

Für das System Mg / MgH₂ müssen die Dehydrogenierungsgeschwindigkeit erhöht und Dehydrogenierungstemperatur reduziert werden, um eine breitere Anwendbarkeit zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff und für dynamische plasmonische Anwendung zu erreichen. Bisher wurde vor allem die Dehydrogenierung kugelgemahlener MgH₂-Pulver mittels TEM untersucht. In der vorliegenden Arbeit werden mittels Elektronenstrahl-lithographie hergestellte NP verwendet, was die Betrachtung von reproduzierbaren Strukturen erlaubt. Die Strahlensensitivität von MgH₂ wird

ausgenutzt um die Dehydrogenierung *in situ* zu verfolgen und relevante strukturelle Einflüsse zu identifizieren. Durch die große Bandbreite analytischer Möglichkeiten im TEM können diese Defektstrukturen analysiert werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die sich durch die Volumenzunahme während der Hydrogenierung ergebenden Spannungszustände und die Phasenzusammensetzung gelegt.

Ob NFA-BHJs ebenso wie ihre FA basierten Vorgänger eine Mischphase an der D-A-Grenzfläche bilden, ist noch nicht geklärt. Wenn überhaupt, ist ihre räumliche Ausdehnung gering.²² Eine akkurate Abbildung der auftretenden Phasen und die Identifikation einer etwaigen Mischphase an den D-A-Grenzflächen ist diffizil. Gleichzeitig werden davon aber wertvolle Rückschlüsse auf die elektronischen Vorgänge bei der Ladungstrennung erwartet. Dies stellt hohe Anforderungen an die Mikroskopie, die bisher noch nicht erfüllt werden konnten. In der vorliegenden Arbeit sollen daher die bestehenden Ansätze zur Visualisierung der Morphologie mit besonderem Augenmerk auf das Auflösungsvermögen und die Domänengrenzen überprüft werden. Dies betrifft vor allem die Auswertung mittels MSA, aber auch das experimentelle Vorgehen. Dementsprechend wird die ULVSEM zur Visualisierung der Morphologie von FA- und NFA-BHJs etabliert.

Die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden und der aktuelle Stand der Technik sind im folgenden Kapitel zusammengefasst. Dies beinhaltet die funktionellen Signale in der TEM und ULVSEM sowie MSA-Ansätze zu ihrer Auswertung.

5. Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden zusammengefasst. In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass die Eigenschaften von organischen BHJs und der Mg-Materialien zur Wasserstoffspeicherung fundamental durch ihre Nanostrukturierung beeinflusst werden. TEM und ULVSEM liefern das notwendige Auflösungsvermögen um diese abzubilden. Allerdings müssen die Phasenbestandteile für eine aussagekräftige Analyse verlässlich diskriminiert werden. Dies kann anhand ihrer funktionellen Signale und der damit verbunden Kontrastmechanismen erreicht werden. Die Mechanismen sind für die jeweilige Methode ausführlich beschrieben. Der geringe Kontrast zwischen D- und A-Materialien der BHJs macht ihre Diskriminierung durch ortsaufgelöste Elektronenspektroskopie und MSA notwendig.²⁵¹ Der Stand der Technik zur MSA an ortsaufgelösten Spektren in der TEM und SEM ist anschließend zusammengefasst. Daraus wird ein neuer unüberwachter MSA-Ansatz zur Diskriminierung von ortsaufgelösten Spektren abgeleitet. In der abschließenden Zusammenfassung werden die sich daraus ergebenden Fragestellungen aufgezeigt.

5.1. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Der hohe Stellenwert der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für die Naturwissenschaft wird durch den Nobelpreis in Physik 1986 für Ernst Ruska für die Entwicklung des ersten Elektronenmikroskops, sowie jüngst den Nobelpreis in Chemie 2017 für die Entwicklung der Kryo-Elektronenmikroskopie deutlich. Besonders in der Materialwissenschaft hat sich die TEM durch die hohe Auflösung in Verbindung mit chemischer und kristallographischer Information als unerlässliches Werkzeug etabliert. Diese Möglichkeiten beruhen vor allem auf den kleinen Wellenlängen der Strahlelektronen im Pikometerbereich, welche aus den hohen Beschleunigungsspannungen von üblicherweise 30-300 kV resultieren, sowie der starken Wechselwirkung der Strahlelektronen mit der Probe.

Die negativ geladenen Strahlelektronen wechselwirken durch das Coulomb-Potential mit den negativ geladenen Elektronen und den positiv geladenen Atomkernen der Probe. Die Resultate dieser Wechselwirkungen sind in Abb. 5.1 zusammengefasst. Bei der Wechselwirkung mit den Atomkernen werden die Elektronen elastisch vorwärts (Streuwinkel $<90^\circ$ zur Strahlrichtung) oder rückwärts ($>90^\circ$) gestreut. Die Wechselwirkung von Strahl- und Probenelektronen führt zu deren inelastischer Streuung mit kleinem Streuwinkel. Ist der Energieübertrag groß genug, können die angeregten Probenelektronen die Probe als Sekundärelektronen verlassen. Verbleiben die angeregten Elektronen in der Probe, können bei ihrer Abregung Photonen im sichtbaren Bereich (Kathodolumineszenz (CL, engl. *Cathodoluminescence*)) emittiert werden. Die Anregung von kernnahen Probenelektronen führt zur Ionisation der Probenatome, wodurch charakteristische Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen erzeugt werden. Ebenfalls kann durch das Abbremsen der Strahlelektronen in der Probe Bremsstrahlung emittiert werden.^{19,275,276}

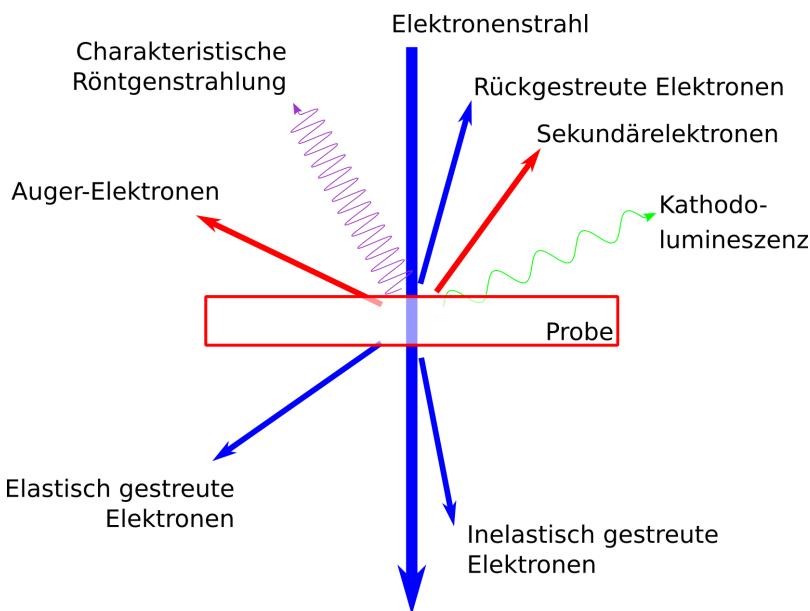


Abb. 5.1: Funktionelle Signale durch die Wechselwirkungen zwischen den hochenergetischen Strahlelektronen und der Probe im TEM. Auger-Elektronen, Röntgenstrahlung und Kathodolumineszenz treten richtungsunabhängig auf.²⁷⁵

Diese funktionellen Signale erlauben es morphologische Information mit kristallographischer und chemischer Information zu kombinieren. Die kristallographische Information beruht dabei auf Beugung als Wechselwirkung der Strahlelektronen mit den im Kristall periodisch angeordneten Probenatomen. Chemische Information ist durch Spektroskopie anhand der CL, charakteristischer Röntgenstrahlung oder des Elektronenenergieverlusts der inelastisch transmittierten Elektronen zugänglich. Grundsätzlich muss zwischen zwei TEM-Methodiken unterschieden werden. In der Standard-TEM wird die Probe flächig mit parallelem Strahl beleuchtet. Im Gegensatz dazu wird die Probe bei der STEM (Raster-TEM, engl. *Scanning TEM*) mit einem fokussierten Strahl abgerastert (vergl. SEM, Abschnitt 5.2). Mit beiden Methoden kann atomare Auflösung erreicht werden, doch nur mittels STEM können CL, energiedispersive Röntgen- (EDX, engl. *Energy Dispersive X-ray Analysis*) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) mit voller Ortsauflösung genutzt werden. EELS steht im Standard-TEM-Modus entweder mit reduzierter Orts- oder Energieauflösung in Form von elektronenspektroskopischer Bildgebung (ESI, engl. *Electron Spectroscopic*

Imaging) zur Verfügung. Demgegenüber stehen große Abbildungsbereiche und kurze Aufnahmezeiten als Vorteile.

Eine generelle Unschärfe wird für alle diese Methoden durch das Projektionsproblem eingeführt. Da die Information aus dem durchstrahlten 3D-Volumen in ein 2D-Abbild projiziert wird, geht die Volumeninformation verloren. Mittels Elektronentomographie kann diese Problematik umgangen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird ein TEM mit paralleler Beleuchtung verwendet. Im Folgenden werden die dafür relevanten Kontrastmechanismen sowie die genutzten Verfahren EELS, ESI und Elektronentomographie erläutert. Eine erschöpfendere Behandlung der Kontrastmechanismen im TEM mit materialwissenschaftlichem Bezug findet sich in Williams und Carter 2009²⁷⁵.

5.1.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Durch ein Spektrometer können die transmittierten Elektronen nach der Wechselwirkung mit der Probe nach ihrer Energie aufgespalten werden. Dadurch können sogenannte Elektronenenergieverlustspektren erzeugt werden. Diese werden in Niederverlust- (Energieverlust < 40 eV) und Kernanregungsspektren (Energieverlust > 40 eV) unterteilt. Die Niederverlustspektren enthalten das Nullverlustmaximum (siehe Abb. 5.2a, schwarz), das die elastisch transmittierten Elektronen enthält, sowie die Anregungen der Valenzelektronen. Letztere sind zum Beispiel Volumenplasmonen, Oberflächenplasmonen und Bandübergänge. Somit spiegeln diese funktionellen Signale auch die Eigenschaften der Materialien wieder. Die Niederverlustspektren werden daher als die Fingerabdrücke der Materialien bezeichnet. Die Kernanregungsspektren zeigen die Ionisation der Probenatome (siehe Abb. 5.2b). Durch die unterschiedlichen Wechselwirkungsquerschnitte bzw. mittleren freien Weglängen ist das Signal im Niederverlustbereich um mehrere Größenordnungen stärker.¹⁹

Die Streuwahrscheinlichkeit der Strahlelektronen¹⁹ folgt einer Poissonverteilung mit

$$P_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{\lambda} \right)^n \exp \left(-\frac{d}{\lambda} \right). \quad (5.1)$$

Dabei ist n die Anzahl der Streuungen pro Elektron, d die Probendicke und λ die mittlere freie Weglänge. Somit nimmt die Streuwahrscheinlichkeit mit zunehmender Dicke zu und selbst bei geringen Probendicken von ca. 20 nm tritt Mehrfachstreuung ($n > 1$) auf. Es kann gezeigt werden¹⁹, dass die Einfachstreuungsverteilung im Fourier-Raum

$$s(v) = I_0 \cdot \ln \left(\frac{j(v)}{z(v)} \right) \quad (5.2)$$

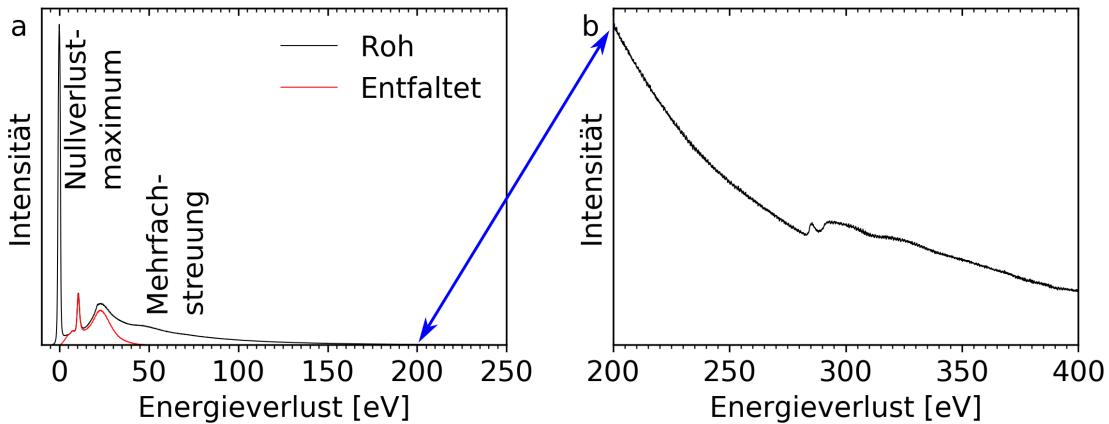


Abb. 5.2: Elektronenenergieverlustspektren eines dehydrogenierten NPs auf Si_3N_4 -Membran. (a) Niedererlustspektrum (schwarz) mit Beiträgen durch die Anregung der Volumenplasmonen von Mg (ca. 10,6 eV) und Si_3N_4 (ca. 23 eV). Siehe Abschnitt 6.1.3 für Details. Durch Entfaltung mittels der Fourier-Log-Methode lässt sich die Einfachstreuungsverteilung erhalten (rot). (b) Bei höheren Energieverlusten ist die K-Ionisationskante von Kohlenstoff bei 284 eV sichtbar. Das Intensitätssignal wurde im Vergleich zum Niedererlustspektrum deutlich verstärkt.

mit Hilfe der Fourier-Transformierten des Nullverlustspektrums $z(v)$ aus der Fourier-Transformierten des experimentellen Spektrums $j(v)$ gewonnen werden kann (siehe Abb. 5.2a, rot). Dies wird als Fourier-Log-Methode bezeichnet. Das Nullverlustspektrum kann dabei direkt aus dem experimentellen Spektrum extrahiert werden.¹⁹

Das Nullverlustmaximum spiegelt die Punktspreizfunktion $R(E)$ der Messung wieder und enthält die Energieverteilung der Strahlelektronen sowie die Geräteantwort. Die daraus resultierende Energieauflösung wird typischerweise als dessen Halbwertsbreite angegeben und kann mit einem Monochromator verbessert werden. Das experimentelle EEL-Spektrum $J(E)$ entspricht der Faltung

$$J(E) = R(E) \otimes P(E) \quad (5.3)$$

aus der Punktspreizfunktion $R(E)$ und dem idealen Spektrum $P(E)$. In Anlehnung an die Gleichung 5.2 kann das ideale Spektrum im Fourier-Raum

$$p(v) \approx \frac{j(v)}{r(v)} \quad (5.4)$$

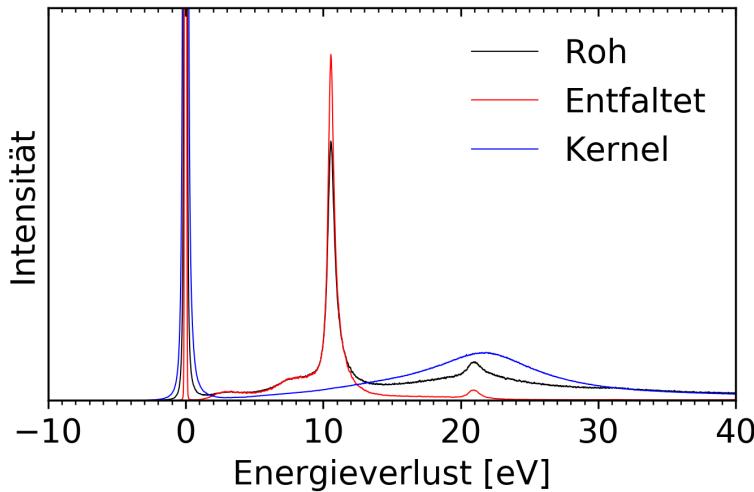


Abb. 5.3: Entfernung des Hintergrunds aus EEL-Spektren mittels des Richardson-Lucy-Algorithmus. Die Entfaltung mit dem Si_3N_4 -Spektrum (blau) als Kernel führt zur Entfernung der entsprechenden Beiträge aus dem entfalteten Spektrum (rot). Außerdem wird das entfaltete Spektrum geschärfert. Für die Interpretation des Spektrums siehe Abschnitt 6.1.3

aus der Division der Fourier-Transformierten des experimentellen Spektrums $j(v)$ durch die Fourier-Transformierte der Punktspreizfunktion $r(v)$ genähert werden. Diese Methode wird als Fourier-Ratio-Methode bezeichnet. Allerdings ist sie wie die Fourier-Log-Methode anfällig gegenüber hochfrequentem Rauschen und verstärkt dieses.¹⁹ Als Alternative bietet sich daher die Richardson-Lucy-Methode an.^{277,278} Diese kann als das Bayes'sches Äquivalent der Fourier-Ratio-Methode angesehen werden und ist robust gegen Rauschen. Dabei wird die Wahrscheinlichkeit maximiert, das ideale Spektrum aus der Faltung des experimentellen Spektrums mit der gegebenen Punktspreizfunktion zu erhalten. Die Punktspreizfunktion wird dabei als Kernel bezeichnet und wird durch ein probenloses Spektrum genähert, das unter denselben experimentellen Bedingungen aufgenommenen wurde. Die Entfaltung mittels Richardson-Lucy-Algorithmus führt zu einer Schärfung des experimentellen Spektrums, bzw. zu einer Erhöhung der Energieauflösung.¹⁹ Wird als Kernel ein Probenspektrum verwendet, kann zusätzlich der entsprechende Beitrag dieser Probe aus dem experimentellen Spektrum entfernt werden (siehe Abb. 5.3).^{279,280}

5.1.2. Elektronenbeugung

Die Beugung von Elektronen an periodischen Strukturen, bzw. Atomen in Kristallen, ist eine Konsequenz der Wellennatur von Elektronen. Werden Elektronen elastisch an zwei Atomen unterschiedlicher Gitterebenen eines Kristalls gestreut, tritt konstruktive Interferenz auf, sofern der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge $n\lambda$ entspricht. Diese geometrische Bedingung (siehe Abb. 5.4a) wird durch das Bragg'sche Gesetz

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (5.5)$$

mit d_{hkl} als Abstand der Gitterebenen und θ als Streuwinkel (Bragg-Winkel) beschrieben.²⁷⁵ Diese Gleichung vermittelt zwar ein anschauliches Bild für die Beugung, beschreibt aber die Elektronenbeugung im TEM mit vergleichsweise kurzen Wellenlängen im Pikometerbereich nicht vollständig. Eine vollständigere Beschreibung ist durch Laue gegeben, wonach konstruktive Interferenz dann eintritt, wenn der Unterschied zwischen dem gestreuten und ungestreuten Wellenvektor einem reziproken Gittervektor entspricht. Diese Bedingung lässt sich durch die Konstruktion der Ewaldkugel in Abb. 5.4b veranschaulichen. Der Punkt O markiert den Ursprung des reziproken Gitters und der Radius r entspricht der reziproken Wellenlänge λ^{-1} . Durch die kleinen Wellenlängen in der TEM ergeben sich somit große Radii der Ewaldkugel. Schneidet die Ewaldkugel einen Gitterpunkt G, sind die Laue- und Bragg-Bedingung exakt erfüllt und die Reflexion G des entsprechenden Streuvektors g tritt auf.²⁷⁵

Um Elektronentransparenz zu halten, werden typischerweise Proben dünner als 100 nm verwendet. Durch diese Begrenzung der Probe in einer Raumrichtung ergibt sich eine Verlängerung der Gitterpunkte im reziproken Raum in entsprechender reziproker Richtung. Die Gitterpunkte degenerieren

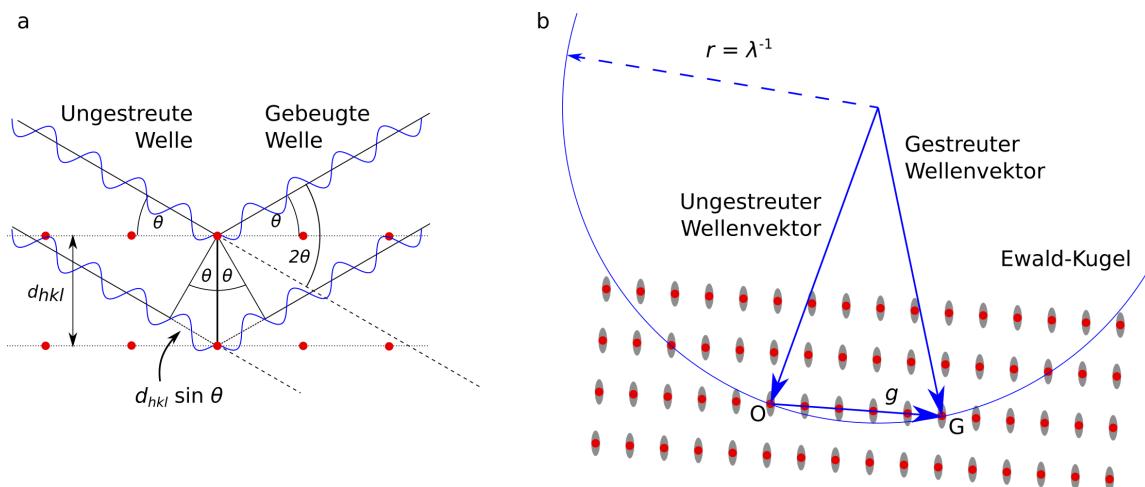


Abb. 5.4: Veranschaulichungen der Elektronenbeugung. (a) Modellhafte Darstellung des Bragg-Gesetzes mit Streuung an Atomen (rot). (b) Konstruktion der Ewaldkugel zur Illustration der Laue-Bedingung im reziproken Raum.²⁷⁵

daher im Grenzfall von 2D-Kristallen zu Gitterstäben* (Abb. 5.4, grau). Schneidet die Ewaldkugel einen Gitterstab abseits des Gitterpunktes, tritt die entsprechende Reflexion dort auf, obwohl die Bragg-Bedingung nicht exakt erfüllt ist. Diese Abweichung zwischen der Bragg-Bedingung und dem Streuvektor wird als Anregungsfehler bezeichnet. Der Anregungsfehler beeinflusst die Intensität der entsprechenden Reflexion. Durch die Verbindung der Gitterstäbe mit den großen Radii der Ewaldkugel treten bei der Elektronenbeugung im TEM eine Vielzahl an Reflexionen auf. Alle auftreten Reflexionen gehören dabei zur selben Zonenachse bzw. alle entsprechenden Gitterebenen teilen diese als gemeinsame Richtung.²⁷⁵

Die Beugungsbilder sind charakteristisch für die entsprechenden Kristalle und deren Zonenachse, also deren Orientierung relativ zum Strahl. Daher werden sie verwendet um unterschiedliche Phasen und Orientierungen zu identifizieren. Experimentell können dazu kleinere Bereiche mit einer Blende in der Bildebene der Objektivlinse ausgewählt werden. In der vorliegenden Arbeit wird die weniger verbreitete Methode Nanostrahldiffraction (NBD, engl. *Nano Beam Diffraction*) verwendet, wobei eine Blende im Beleuchtungssystem den beleuchteten Bereich verkleinert.²⁸¹

*Entsprechend dem gebräuchlichen engl. Begriff *relrod* von *reciprocal lattice rod*.

5.1.3. Amplitudenkontrast

Bei TEM-Aufnahmen ist neben der Auflösung auch ein ausreichender Kontrast wichtig, um Probenstrukturen korrekt unterscheiden zu können. Kontrast ist die Differenz der Signalintensität zwischen zwei Bildbereichen. Für das menschliche Auge sind z.B. erst Kontraste ab einem Intensitätsunterschied von ca. 5 bis 10 % wahrnehmbar. Diese Grenze gilt nicht für digitale Bilder, bei denen der Kontrast künstlich erhöht werden kann.²⁷⁵ Die Kenntnis von Kontrastmechanismen erlaubt es nicht nur gezielt Kontraste zu erzeugen, sondern ist auch für deren korrekte Interpretation unerlässlich.

Die Kontrastmechanismen im TEM werden in Amplituden- und Phasenkontrast eingeteilt. Während für die Entstehung von Phasenkontrast die Wellennatur der Elektronen betrachtet werden muss (siehe Abschnitt 5.1.4), kann Amplitudenkontrast intuitiv durch die Auswirkungen der zuvor beschrieben Effekte der Streuung, Beugung und des Energieverlust auf die Anzahl der Elektronen verstanden werden. Daraus ergeben sich durch entsprechende Filterung Masse-Dicken-Kontrast, Beugungskontrast und ESI. Wegen der für die vorliegende Arbeit herausragenden Wichtigkeit von ESI wird diese im folgenden Abschnitt gesondert behandelt.

Masse-Dicken-Kontrast beruht auf der häufigeren Streuung der Strahlelektronen an dickeren Probenstellen (vergl. Gleichung 5.2) und schweren Atomkernen mit höherer Ordnungszahl und damit größerem Coulombpotential. Dadurch werden an dickeren Stellen oder Stellen mit höherer Konzentration an schweren Elementen mehr Elektronen gestreut. Diese können durch eine Blende in der Beugungsebene der Objektivlinse herausgefiltert werden. Dadurch erscheinen die entsprechenden Bereiche im Abbild dunkel, während die übrigen Bereiche heller erscheinen.²⁷⁵

Beim Beugungskontrast werden die Strahlelektronen in günstig orientierten Kristallen stärker gebeugt, als in weniger günstig orientierten Kristallen (vergl. Abschnitt 5.1.2). Durch die größere Anzahl an gebeugten Elektronen,

die durch eine Blende herausgefiltert werden, werden die entsprechenden Kristalle mit niedrigerer Intensität abgebildet. Beugungskontrast ist nicht nur auf unterschiedlich orientierte Kristalle beschränkt, sondern kann durch jegliche beugende Strukturen wie z.B. Versetzung erzeugt werden. Diese Abbildungsmethode, bei der die Blende auf die ungestreuten Elektronen des Nullstrahls zentriert wird, wird als Hellfeldaufnahme bezeichnet. Wird die Blende stattdessen auf eine Reflexion zentriert, wird von Dunkelfeldaufnahmen gesprochen.²⁷⁵

Elektronenspektroskopische Bildgebung

Bei der ESI werden die Elektronen zur Kontrasterzeugung nicht anhand ihres Streuwinkels, sondern ihres Energieverlusts selektiert. Dazu wird im Spektrometer, in dem die Elektronen nach ihrer kinetischen Energie aufgespalten werden (vergl. Abschnitt 5.1.1), ein Spalt eingeführt, der nur Elektronen bestimmter Energie passieren lässt. Aus diesen energiegefilterten Elektronen wird dann das Bild generiert. Dadurch können charakteristische Anregungen bestimmter Materialien, Phasen oder Elemente abgebildet werden.

Abb. 5.5 zeigt ESI beispielhaft anhand eines aufgedampften Mg-NP auf einer Si₃N₄-Membran (für Probendetails siehe Abschnitt 4.1.2). Mittels des Energiespalts wurden von links nach rechts die nullverlustgefilterte Hellfeldaufnahme sowie die Anregung des Partikelplasmons (siehe Abschnitt 4.1.2), des Mg-Volumenplasmons, sowie des Si₃N₄-Volumenplasmons abgebildet. Wird anstatt von einzelnen Bildern eine Bildfolge mit engem Energieschritt aufgenommen, entspricht jedes Pixel in der Bildebene des ESI-Bildstapels einem Spektrum. Jedes Bild entspricht einem Messpunkt auf der Energieverlustachse. Durch die Faltung des Spektrums mit der Energiespreizfunktion des Energiespalts verfügen diese Spektren verglichen mit den EEL-Spektren zusätzlich zur größeren Schrittweite über eine reduzierte Energieauflösung.¹⁹ Zusätzlich sind die einzelnen Spektren stark verrauscht.

Das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR, engl. *Signal-to-Noise Ratio*) stellt besondere Herausforderungen an die Analyse.

In Abb. 5.5 fällt die starke Delokalisation der Anregung des Partikelplasmons (blau) auf. Das Energieverlustsignal tritt ebenfalls mit deutlichem Abstand zum Partikelrand auf. Dies hängt mit der Delokalisation der Anregung durch die weitreichende Coulombwechselwirkung zusammen. Dies wird als *aloof* Anregung bezeichnet.²⁸² Abb. 5.6 zeigt zur Veranschaulichung eine einfache Näherung für die Delokalisationsdistanz L_{50} , innerhalb welcher 50 % der Signalintensität liegen.²⁸³ Die Delokalisation hängt von Gerätecharakteristika, der Beschleunigungsspannung, der Anregungsenergie und der Art der Anregung ab. Ionisationskanten mit hohen Anregungsenergien zeigen im Vergleich zu Plasmonanregungen eine deutlich geringere Signaldelokalisation. Daraus resultiert zwar eine höhere Auflösung, allerdings wird diese zum Preis einer erheblich geringeren Signalintensität erkauft (vergl. Abb. 5.2a und b). Wegen des überlegenen SNR werden in dieser Arbeit die funktionalen Niederverlustsignale verwendet.

Neben dem SNR spielt die sog. Anisochromatizität (engl. *Nonisochromaticity*) eine entscheidene Rolle für die Qualität der ESI-Aufnahmen und Spektren. In einer idealen ESI-Aufnahme wird über die gesamte Fläche derselbe Energieverlust abgebildet. Durch die elektronenoptischen Aberrationen des Spektrometers weicht der abgebildete Energieverlust über die Bildebene hinweg ab. Dieser ortsabhängige Energiefehler ist die Anisochromatizität.¹⁹ Da sich die Anisochromatizität je nach Position des Spektrums unterschiedlich auswirkt, wird die Form der ESI-Spektren uneinheitlich verändert.

Ein weiterer Effekt, der die Spektrumsform uneinheitlich verändert, ist die Mehrfachstreuung. An dickeren Probenstellen ist die Streuwahrscheinlichkeit höher als an dünnern. Dadurch nimmt das EEL-Signal zu. Dieser Intensitätsunterschied kann durch eine Normierung der Spektren über ihre Gesamtintensität ausgeglichen werden.¹⁸ Allerdings verändert sich mit der Dicke auch das Verhältnis zwischen Einfach- und Mehrfachstreuung

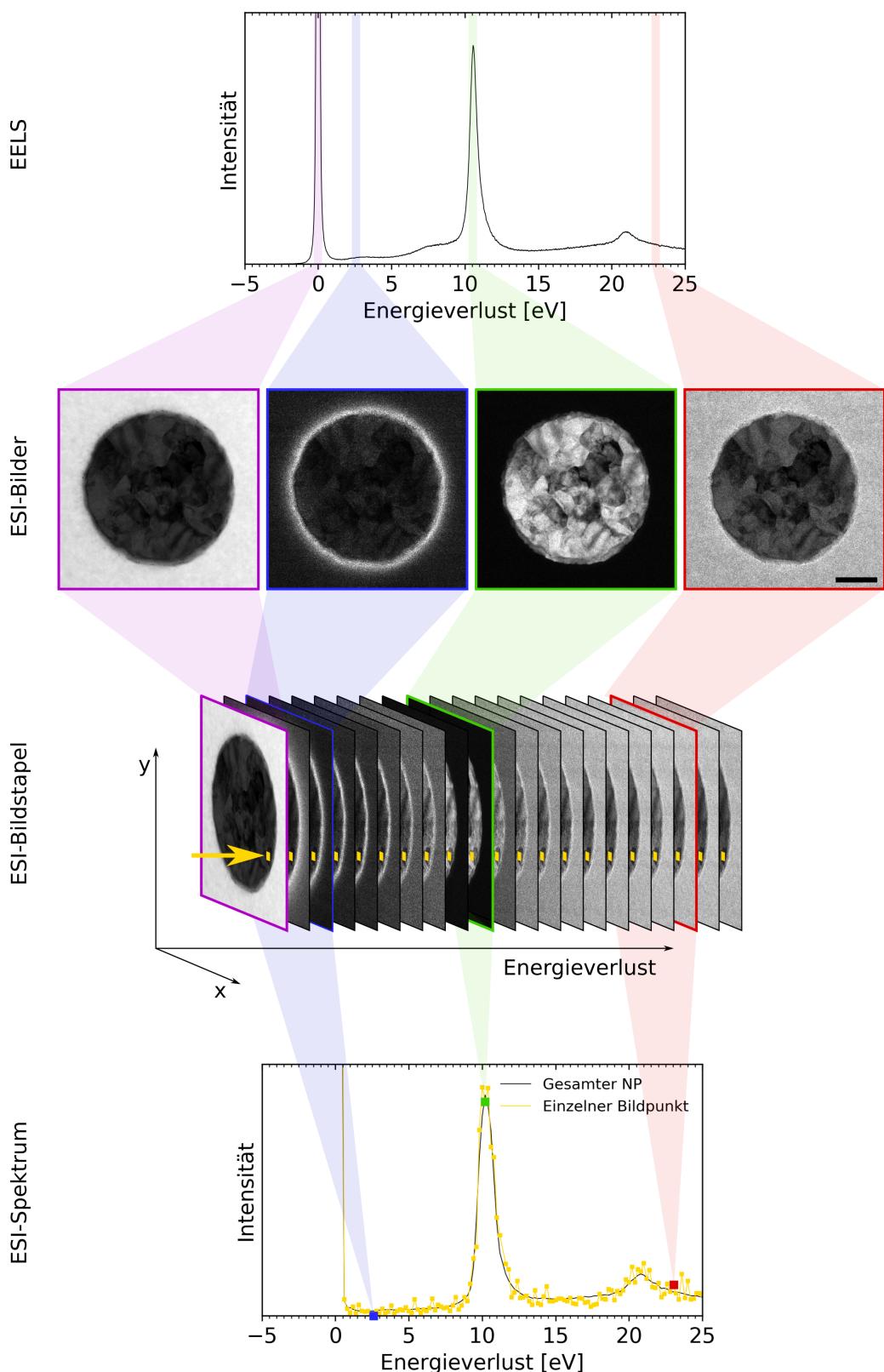


Abb. 5.5: Veranschaulichung des Zusammenhangs von EELS, ESI und ESI-Spektrum. Die Balken zeigen die mittels Energiespalt ausgewählten Energiebereiche zur Generierung der nullverlustgefilterten Hellfeldabildung (violett), der ESI-Bilder der Anregung des Partikelplasmons (blau), des Mg-Volumenplasmons (grün) sowie des Si_3N_4 -Volumenplasmons (rot). Der entsprechende ESI-Bildstapel bildet für jedes Pixel ein grobes Spektrum mit reduzierter Auflösung; Skala 100 nm.

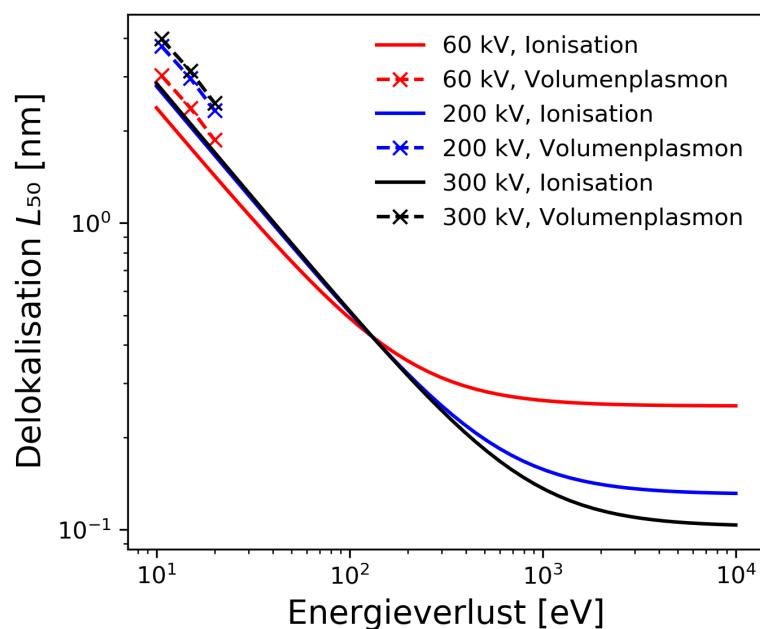


Abb. 5.6: Theoretische Signaldelokalisation in Abhängigkeit der Anregungsart, des Energieverlusts und der Beschleunigungsspannung. Die konstante Signaldelokalisation bei hohen Energieverlusten ist ein Effekt der Beugung an der Objektivblende, die üblicherweise bei EELS verwendet wird. Berechnung nach Egerton 2007²⁸³ mit einem Halbwinkel für die Objektivblende von 10 mrad und den Fermienergien für Mg, Al und Be von Aschcroft und Mermin 1976²⁸⁴ zur Berechnung der Delokalisation der Volumenplasmonen.

(siehe Gleichung 5.1). Dies führt zusätzlich zu leicht unterschiedlichen Spektrumsformen (siehe Abb. 5.2a).

Da sowohl die Mehrfachstreuung als auch die Anisochromatizität die Form der ESI-Spektren uneinheitlich verändern, werden sie als nichtlineare Effekte zusammengefasst. Diese stellen zusammen mit der Signaldelokalisation, dem Projektionsproblem und einem geringen SNR die größten Schwierigkeiten bei der Analyse von ESI-Spektren dar.

5.1.4. Phasenkontrast

Im folgenden Abschnitt wird der Effekt von Phasenkontrast auf die Abbildung der Probe im TEM beleuchtet. Trotz gleicher Begrifflichkeit sollte er nicht mit dem Kontrast durch unterschiedliche Phasen des Materials verwechselt werden. Von Phasenkontrast wird dann gesprochen, wenn mehrere, miteinander interferierende Strahlen zur Abbildung beitragen. Die Betrachtung von Phasenkontrast setzt die Berücksichtigung der Wellennatur der Strahlelektronen voraus. Dieser Kontrastmechanismus ist besonders für die Interpretation hochauflösender Aufnahmen wichtig, wirkt sich aber auch ohne atomare Auflösung auf die Abbildung im TEM aus. Phasenkontrast im TEM kann quantitativ durch die Kontrasttransferfunktion (CTF, engl. *Contrast Transfer Function*) beschrieben werden. Die folgende verkürzte Herleitung der CTF beruht auf den ausführlicheren Quellen Wade 1992²⁸⁵, Zhu *et al.* 1997²⁸⁶ und Williams und Carter 2009²⁷⁵. Besonders letztere ist als weiterführende Quelle zu empfehlen, da die Auswirkungen dieses Kontrastmechanismus im materialwissenschaftlichen Kontext diskutiert werden.

In Analogie zur EELS, in der das beobachtete Spektrum der Faltung aus dem wahren Spektrum und der Energiespreizfunktion (siehe Gleichung 5.3) entspricht, wird die Abbildung $i(r)$ am Ort r durch die Faltung

$$i(r) = f(r) \otimes h(r) \quad (5.6)$$

beschrieben. Dabei sind $f(r)$ das durch die Wechselwirkung mit den Strahlelektronen entstehende Abbild der Probe und $h(r)$ die Punktspreizfunktion des optischen Systems. Die Betrachtung im Frequenzraum für die Ortsfrequenz k ist

$$I(k) = F(k)H(k). \quad (5.7)$$

Dabei entsprechen $I(k)$, $F(k)$ und $H(k)$ der jeweiligen Fouriertransformierten aus Gleichung 5.6. $H(k)$ ist die CTF.

Die Beiträge der Wechselwirkung zwischen Strahlelektronen und Probe sowie des abbildenden Systems werden im Folgenden zunächst getrennt diskutiert und dann zur Herleitung der CTF miteinander kombiniert.

Wechselwirkung zwischen Probe und Elektron

Die Strahlelektronen wechselwirken mit der Probe durch das Coulombpotential. Eine ideale parallele, monochromatische Beleuchtung im TEM entspricht dabei einer ebenen Welle. Die durch das Potential der Probe gestreute Welle $\psi_{Sc}(r)$ ist

$$\psi_{Sc}(r) = \psi_0 \exp(i\phi(r) + \mu(r)). \quad (5.8)$$

Dabei beschreibt ψ_0 die eingehende Welle, $\phi(r)$ den Anteil der Phasenverschiebung durch die Probe und $\mu(r)$ den Amplitudenanteil. Der Amplitudenanteil kann anschaulich durch die in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Mechanismen verstanden werden, also durch inelastisch gestreute Elektronen oder Elektronen mit hohem Streuwinkel, die durch einen Energiefilter bzw. die Objektivblende herausgefiltert werden.

Die Näherung der Probe als schwaches Phasenobjekt mit $\phi(r) \ll 1$ und als schwaches Amplitudenobjekt mit $\mu(r) \ll 1$ erlaubt die Approximation der gestreuten Welle durch eine Taylorentwicklung unter Vernachlässigung der quadratischen Terme zu

$$\psi_{Sc}(r) = 1 + i\phi(r) + \mu(r). \quad (5.9)$$

Diese Näherung gilt für dünne Proben und leichte Elemente. Ihre Fouriertransformierte ist

$$\Psi_{Sc}(k) = \delta(k) + i\Phi(k) + M(k). \quad (5.10)$$

Einfluss des optischen Systems

Der Einfluss des optischen Systems bzw. die Punktspreizfunktion wird durch seine Aberrationen bestimmt. Im TEM sind dies vor allem die sphärischen Aberration und der Defokus der Objektivlinse. Durch diese Aberrationen wird ein Punkt vereinfacht als Scheibe abgebildet. Der Radius dieser Scheibe ist

$$\delta(\theta) = C_s \theta^3 + \Delta z \theta. \quad (5.11)$$

Dabei sind C_s der Koeffizienten der sphärische Aberration, Δz der Defokus der Objektivlinse und θ der Streuwinkel. Über die gesamte Bandbreite aller Streuwinkel integriert ergibt sich

$$D(\theta) = \int_0^\theta \delta(\theta) d\theta = \frac{C_s \theta^4}{4} + \Delta z \frac{\theta^2}{2}. \quad (5.12)$$

Mit Hilfe der Kleinwinkelnäherung des Bragg'schen Gesetzes (vergl. Gleichung 5.5)

$$2\theta \cong \lambda k \quad (5.13)$$

ergibt sich die Wellenaberration in der Ordnung k^4 als

$$\gamma(k) = \frac{2\pi}{\lambda} D(k) = 2\pi \left(\frac{1}{4} C_s \lambda^3 k^4 + \frac{1}{2} \Delta z \lambda k^2 \right). \quad (5.14)$$

Der Faktor $2\pi/\lambda$ ist dabei der Phase der Wellenaberration zuzuordnen. Aberrationen höherer Ordnung sind hier zusammen mit dem axialen Astigmatismus vernachlässigt, wodurch die Wellenaberration als rotationssymmetrisch angenommen werden kann.

Die Kontrastübertragungsfunktion (CTF)

Für die vollständige Betrachtung der CTF müssen nun die Phasenverschiebungen durch die Probe (Gleichung 5.10) und durch die Wellenaberration des optischen Systems (Gleichung 5.14) entsprechend Gleichung 5.7 zusammengeführt werden:

$$\Psi_{Sc}(k) = (\delta(k) + i\Phi(k) + M(k)) \cdot \exp(i\gamma(k)). \quad (5.15)$$

Die Intensität des Abbildes s ist gegeben durch

$$s(r) = |\psi_{Sc}(r)|^2 = \psi_{Sc}(r) \cdot \psi_{Sc}(r)^*, \quad (5.16)$$

bzw. analog in Fourierraum mit

$$I(k) = \Psi_{Sc}(k) \otimes \Psi_{Sc}(-k). \quad (5.17)$$

Daraus folgt aus Gleichung 5.15 unter erneuter Anwendung der Näherungen als schwache Phasen- und Amplitudenobjekte, die durch $\Phi(k) \ll 1$ und $M(k) \ll 1$ die Vernachlässigung der quadratischen Therme erlauben,

$$I(k) = \delta(k) + 2(\Phi(k) \sin \gamma(k) - M(k) \cos \gamma(k)). \quad (5.18)$$

Durch die Substitution des Amplitudenanteils

$$M(k) = W(k)\Phi(k), \quad (5.19)$$

mit $W(k)$ als Verhältnis zwischen Amplituden- und Phasenkomponente, erhält man

$$I(k) = \delta(k) + 2\Phi(k)(\sin \gamma(k) - W \cos \gamma(k)). \quad (5.20)$$

Der Amplitudenkontrastanteil W wird dabei als k -unabhängig angenommen. Somit ergibt sich die CTF

$$H(k) = 2(\sin \gamma(k) - W \cos \gamma(k)). \quad (5.21)$$

Abb. 5.7 bis Abb. 5.9 zeigen den Einfluss des Defokus, der sphärischen Aberration und der Wellenlänge (ausgedrückt durch die Beschleunigungsspannung) auf die CTF. Die CTF ist eine oszillierende Funktion. Die Frequenz der Oszillation nimmt für höhere Ortsfrequenzen zu. Anschaulich lässt sich dies damit verstehen, dass hohe Ortsfrequenzen zu hohen Streuwinkeln führen (vergl. Abschnitt 5.1.2). Bei hohen Streuwinkeln wird das Abbildungsverhalten durch die sphärische Aberration der Objektivlinse bestimmt. Bei niedrigen Ortsfrequenzen wird die Abbildung vor allem durch den Defokus bestimmt.

Die starken Oszillation mit Wechsel zwischen positivem und negativem Vorzeichen, bzw. zwischen hellen und dunklen Kontrasten, erschweren die Interpretation der Abbildung. Außerdem werden die Ortsfrequenzen am Vorzeichenwechsel mit $I(k) = 0$ nicht abgebildet, wodurch Information verloren geht. Der erste Nulldurchgang der CTF wird daher als Informationsgrenze bezeichnet. In der Praxis wird versucht, einen möglichst breiten Bereich mit möglichst konstanter CTF zu erreichen. Dies ist am Scherzerdefokus

$$\Delta z_{\text{Scherzer}} = -1,2 \cdot (C_s \lambda)^{0,5} \quad (5.22)$$

der Fall. Außerdem lässt sich die CTF eines Bildes auch nachträglich digital korrigieren.²⁸⁶

Zusätzlich muss noch erwähnt werden, dass die hier beschriebene CTF nur für perfekt parallele Beleuchtung mit örtlicher und zeitlicher Kohärenz gilt. Im realen Gerät ist dies nicht der Fall. Der Verlust von zeitlicher und örtlicher Kohärenz sowie von Instabilitäten wird durch Einhüllfunktionen beschrieben. Diese lassen die CTF bei hohen Ortsfrequenzen kollabieren, sodass bei großem k -Vektor keine Information mehr übertragen wird.

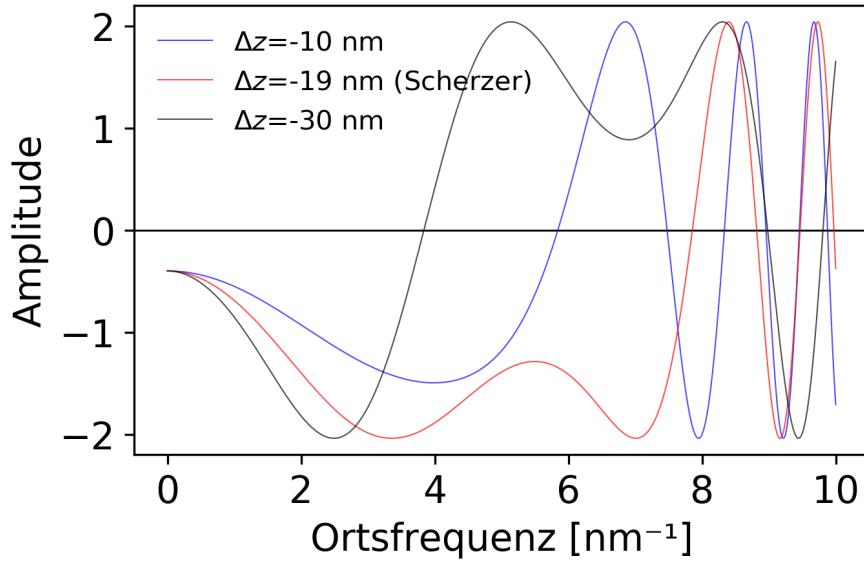


Abb. 5.7: Einfluss des Defokus Δz auf die CTF. Weitere Parameter: Beschleunigungsspannung $HV=200$ kV, Sphärische Aberration $C_s=100$ μm , Verhältnis zwischen Amplituden- und Phasenkomponente $W=1/5$. Die Einhüllfunktionen wurden vernachlässigt.

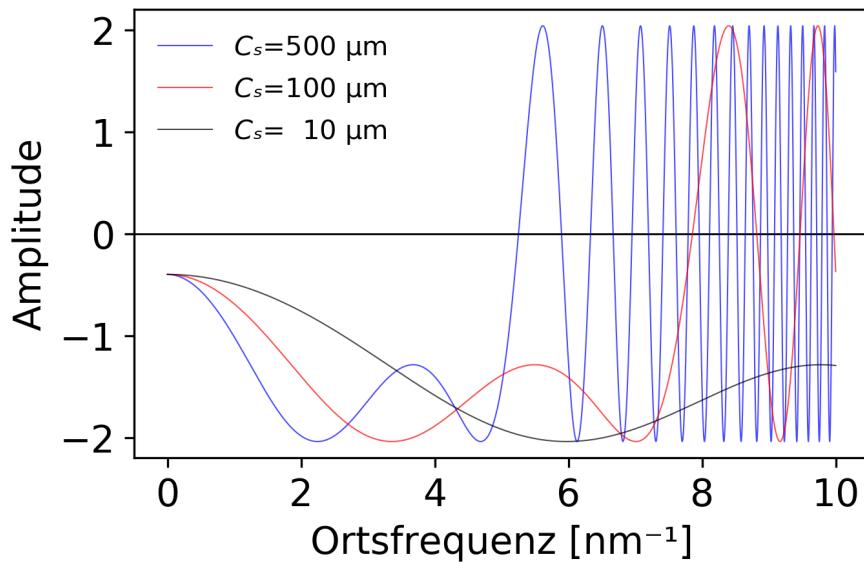


Abb. 5.8: Einfluss der sphärischen Aberration C_s auf die CTF. Der Defokus ist der jeweiliger Scherzerdefokus mit 42 nm ($C_s=500$ μm), 19 nm ($C_s=100$ μm) und 6 nm ($C_s=10$ μm). Weitere Parameter: Beschleunigungsspannung $HV=200$ kV, Verhältnis zwischen Amplituden- und Phasenkomponente $W=1/5$. Die Einhüllfunktionen wurden vernachlässigt.

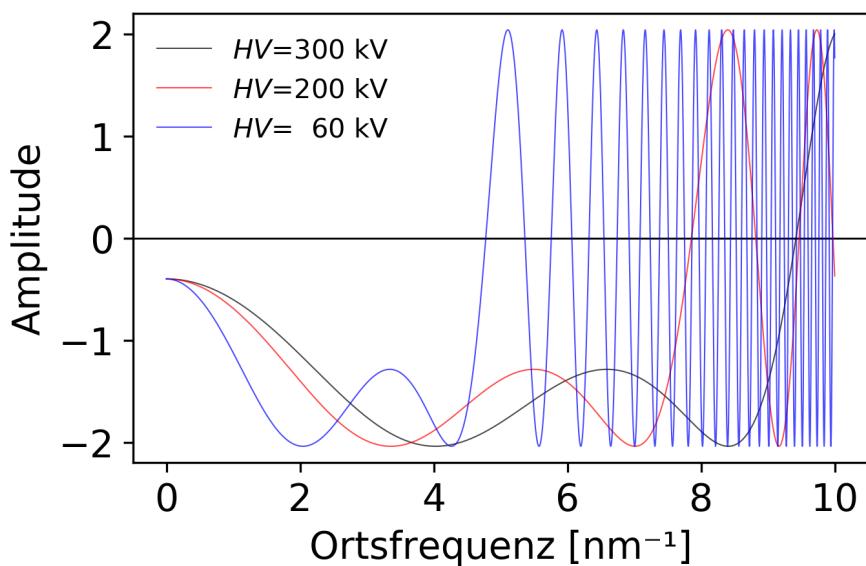


Abb. 5.9: Einfluss der Beschleunigungsspannung HV auf die CTF. Der Defokus ist der jeweiliger Scherzerdefokus mit 17 nm ($HV=300$ kV), 19 nm ($HV=200$ kV) und 26 nm ($HV=60$ kV). Weitere Parameter: Sphärische Aberration $C_s=100$ μm , Verhältnis zwischen Amplituden- und Phasenkomponente $W=1/5$. Die Einhüllfunktionen wurden vernachlässigt.

5.1.5. Elektronentomographie

In der TEM wird die dreidimensionale Probe durchstrahlt und in ein zweidimensionales Abbild projiziert, wodurch die Höheninformation verloren geht. Dieser als Projektionsproblem bekannte Informationsverlust kann durch Elektronentomographie umgangen werden. Dazu wird das dreidimensionale Volumen der Probe aus einer Vielzahl von Aufnahmen (Projektionen) mit unterschiedlichen Kippwinkeln der Probe (Projektionsrichtungen) rekonstruiert. Die zugrundeliegende Annahme ist, dass jedes Voxel der Probe mit identischem Signal zu jeder Projektion beiträgt:

$$p_i = \sum_j w_{ij} f_j \quad (5.23)$$

Dabei sind p_i die Signalintensität des Pixels i der Projektion, f_j der Signalwert des Voxels j und w_{ij} der Anteil des Voxels am Pixel i .²⁸⁷ Die Rekonstruktion des projizierten Volumens kann entweder durch integrative oder aufwendigere iterative Algorithmen erfolgen.

Der am häufigsten angewendete Algorithmus ist die gewichtete Rückprojektion (engl. *Weighted Back-Projection*), eine integrative Methode. Dieser basiert auf der einfachen Rückprojektion (engl. *Simple Back-Projection*), die schematisch in Abb. 5.10 dargestellt ist. Bildlich gesprochen (vergl. Abb. 5.10b) werden die einzelne Projektionen dabei entlang der Kipprichtung verschmiert (rückprojiziert). Die Rekonstruktion wird dann durch die Summe aller verschmierten Projektionen gebildet. Dort wo sich die verschmierten Projektionen der unterschiedlichen Kippwinkel überlagern, bildet sich eine Rekonstruktion des ursprünglichen Objekts. Diese Rekonstruktion ist allerdings mit der Punktspreizfunktion der Rückprojektion gefaltet. Bei der gewichteten Rückprojektion wird die Rekonstruktion daher abschließend mit der Punktspreizfunktion der Rückprojektion entfaltet.²⁸⁸

Alternativ zur gewichteten Rückprojektion wird mit iterativen Algorithmen versucht, Gleichung 5.23 schrittweise von einem leeren Volumen oder einer

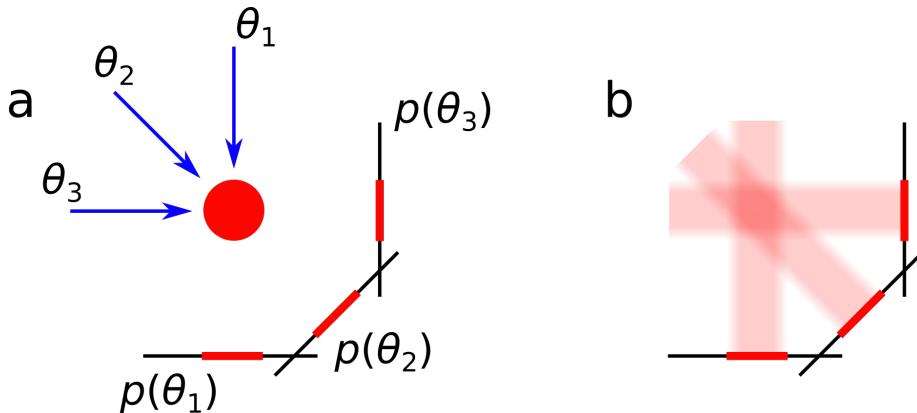


Abb. 5.10: Veranschaulichung der Rückprojektion (*Simple Back-Projection*). (a) Projektionen p eines Körpers in Abhängigkeit der Projektionsrichtung θ . (b) Rückprojektion durch Integration der verschmierten Projektionen.²⁸⁸

integrativen Rekonstruktion ausgehend zu lösen. Ein Beispiel ist der SIRT-Algorithmus²⁸⁹ (engl. *Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique*). Dabei werden in jeder Iteration k die Voxelwerte simultan mit

$$f_j^{(k)} = f_j^{(k-1)} + \lambda \frac{\sum_i \epsilon_i^{(k-1)} w_{ij}}{\sum_i w_{ij}} \quad (5.24)$$

aktualisiert. Dabei sind λ ein Relaxationsfaktor < 1 und $\epsilon_i^{(k)}$ die gewichtete Differenz

$$\epsilon_i^{(k-1)} = \frac{g_i - p_i^{(k-1)}}{\sum_j w_{ij}} \quad (5.25)$$

zwischen der Projektion g_i und der entsprechenden Projektion der Rekonstruktion $p_i^{(k-1)}$.

Da für jedes Voxel ein kippwinkelunabhängiger Beitrag zu den Projektionen angenommen wird (siehe Gleichung 5.23), müssen nichtlineare, orientierungsabhängige Beiträge, wie der Beugungskontrast in kristallinen Materialien (siehe Abschnitt 5.1.2 und Abschnitt 5.1.3) oder Beiträge durch die CTF (Abschnitt 5.1.4), minimiert werden. Ersteres kann durch den Verzicht auf eine Objektivblende erreicht werden, letzteres in der digitalen Nachbearbeitung.²⁸⁶

5.2. (Ultraniederspannungs-)Rasterelektronen-mikroskopie ((ULV)SEM)

Für die vorliegende Arbeit steht der Prototyp einer neuartigen Gerätekasse an Rasterelektronenmikroskopen zur Verfügung: Das Zeiss DELTA®²³ ist ein sphärisch und chromatisch aberrationskorrigiertes SEM. Die Korrektur der sphärischen und besonders der chromatischen Aberration erlaubt es, die Primärenergie der Strahlelektronen auf bis zu 20 eV zu verringern und gleichzeitig die Hochauflösung zu erhalten.²⁹⁰ Damit kann der bisherige Standard der hochauflösenden Niederspannungs-SEMs (0,5 bis 5 keV²⁹¹) weit unterboten werden. Zusätzlich verfügt das DELTA über einen dedizierten Energiefilter, der ortsaufgelöste Elektronenspektroskopie ermöglicht.

Abb. 5.11 zeigt den vereinfachten Aufbau des DELTA-ULVSEM. Die Primärelektronen werden von der Quelle (Feldemission) durch einen Strahlteiler auf den Spiegelkorrektor gelenkt, der diese zurück in den Strahlteiler reflektiert. Dieser führt die Primärelektronen durch das Objektiv auf die Probe. Zwischen Probe und Objektiv werden die Primärelektronen von 10 keV auf die gewünschte Primärenergie abgebremst. Die von der Probe

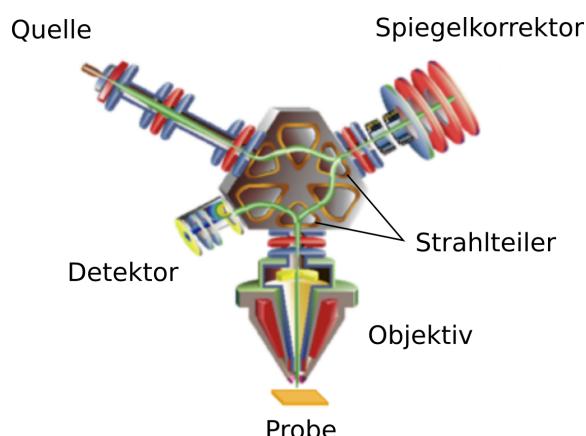


Abb. 5.11: Schematischer Aufbau des Zeiss DELTA-ULVSEM Copyright © Zeiss Microscopy GmbH.

emittierten Sekundärelektronen (SEs) und rückgestreute Elektronen (BSEs, engl. *Backscattered Electrons*) werden dann wieder entsprechend zum Objektiv beschleunigt und durch den Strahlteiler zum Detektor gelenkt. Zuvor passieren sie den aus drei Gittern bestehenden Energiefilter, der durch seine Filterspannung die minimale kinetische Energie der Elektronen bestimmt.

Die Kombination von ULVSEM und ortsaufgelöster Elektronenspektroskopie bringt zahlreichen Vorteile bei der Untersuchung komplexer Materialsysteme, birgt aber ebenso neue experimentelle Herausforderungen. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen zur ULVSEM ausgehend von der SEM und Elektronenspektroskopie erläutert.

5.2.1. Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Elektronenspektroskopie

Im SEM wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Analog zum TEM (vergl. Abb. 5.1) ergeben sich aus der Wechselwirkung zwischen Strahlelektronen und Probe die in Abb. 5.12 zusammengefassten funktionellen Signale. In der Probe erfahren die Primärelektronen (Strahlelektronen) mit einer Energie von bis zu 50 keV mehrere elastische oder inelastische Streuprozesse, die zu einem großen Wechselwirkungsvolumen führen (hellgrau). Je nach Beschleunigungsspannung und Material beträgt dieses bis zu 50 µm im Durchmesser. Somit wird die Auflösung neben dem Strahldurchmesser auch durch das Wechselwirkungsvolumen bestimmt. Zusätzlich hängt die Auflösung vom detektierten Signal ab, für das sich aus dem Wechselwirkungsvolumen ein Informationsvolumen ergibt.^{292,293}

Durch die inelastische Streuung der Primärelektronen können Sekundärelektronen (SEs) erzeugt werden, die die Probe aufgrund ihrer geringen mittleren freien Weglänge nur in Oberflächennähe verlassen können (stafürter Streifen). Dieser Bereich umfasst je nach Material etwa 1 bis 10 nm. Von der Probe können SEs erster und zweiter Ordnung emittiert werden. SEs erster Ordnung werden direkt beim Auftreffen der Primärelektronen erzeugt und bieten die höchste Auflösung. SEs zweiter Ordnung werden von rückgestreuten Elektronen (BSEs) erzeugt. Aufgrund des großen Diffusionsvolumens der austretenden BSEs (mittelgrau) bieten diese ebenso wie die BSEs selbst eine geringere Auflösung. Bei Beschleunigungsspannungen von 10 bis 20 kV ist dieser Bereich je nach Material ca. 0.1 bis 1 µm breit. Durch die stärkere Coulomb-Wechselwirkung ist das Wechselwirkungsvolumen für schwerere Elemente geringer. Ebenso ist der Rückstreupekoeffizient für schwere Elemente größer, wodurch Massenkontrast zwischen unterschiedlichen Materialien erzeugt wird.^{292,293}

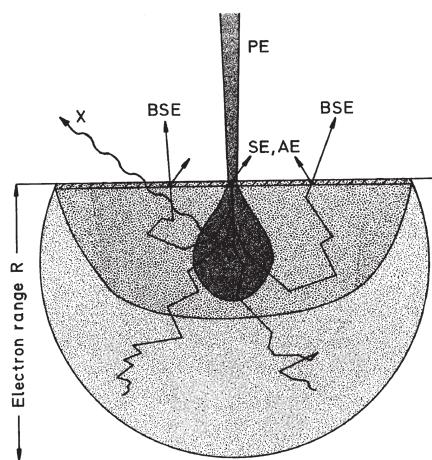


Abb. 5.12: Wechselwirkungsvolumen zwischen der Probe und den Strahlelektronen mit funktionellen Signalen im SEM. PE: Primärelektronen, AE: Augerelektronen, X: Röntgenstrahlung. Mit Erlaubnis reproduziert aus Reimer 1998²⁹², Copyright © Springer, Berlin, Heidelberg 1998.

Während Augerelektronen (AE) ebenfalls nur aus der Oberflächennähe austreten können, tritt die erzeugte Röntgenstrahlung auch aus tieferen Regionen (dunkelgrau) aus.^{292,293} Die charakteristische Röntgenstrahlung wird im SEM mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) genutzt um die lokale chemische Zusammensetzung quantitativ zu bestimmen. Allerdings wird für ein ausreichendes SNR ein ausreichend großes Informationsvolumen benötigt, wodurch die Auflösung reduziert wird. Zusätzlich ist das SNR für leichte Elemente, aus denen sich organische Halbleiter zusammen setzen, besonders niedrig.²⁹⁴ Daher ist für diese Systeme der Einsatz von Elektronenspektroskopie zur Erzeugung funktioneller Signale mit hohem SNR vielversprechender.

Die Energieverteilung der austretenden Elektronen ist in Abb. 5.13 dargestellt. Nach Konvention werden Elektronen mit einer Energie >50 eV den BSEs zugeschrieben. Diese werden von den AE überlagert. Der Bereich nahe der Primärenergie wird wie bei der TEM-EELS als Niederverlustbereich bezeichnet (vergl. Abschnitt 5.1.1). Dementsprechend zeigt es ebenfalls ein Nullverlustmaximum mit den elastisch rückgestreuten Elektronen und Energieverluste durch Niederverlustanregungen wie Bandübergänge und Plasmonenanregungen.^{292,293}

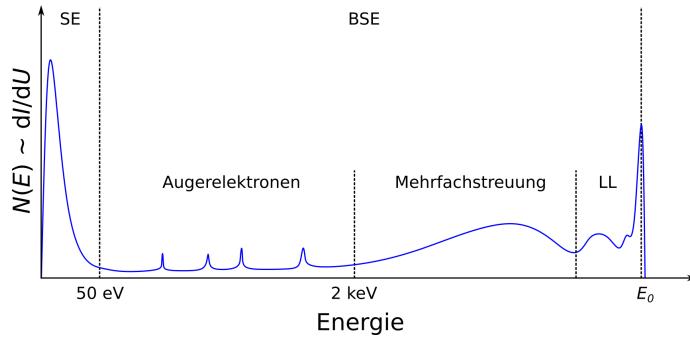


Abb. 5.13: Schematische Energieverteilung der aus der Probe austretenden Elektronen. E_0 : Primärenergie, LL: Niederverlust (engl. *Low Loss*) mit Plasmonanregungen.²⁹²

Elektronen mit einer Energie < 50 eV werden den SEs zugeschrieben. Einfache Modelle zeigen, dass ihre Energieverteilung für Metalle

$$N(E) = \frac{F'E}{(E - \phi)^4} \quad (5.26)$$

von deren Austrittsarbeit ϕ abhängen. Dabei ist F' ein Intensitätsfaktor und E die SE-Energie.^{295,296} Für Isolatoren ergibt sich entsprechend

$$N(E) = \frac{F''E}{(E - \chi)^3}, \quad (5.27)$$

mit der Elektronenaffinität χ .^{297,298} Die Energieverteilung der SEs aus Halbleitern

$$N(E) = \frac{F'''E}{(E - \chi - E_g)^2(E + \chi)^{5/2}}. \quad (5.28)$$

hängt zusätzlich von der Bandlücke E_g ab.²⁹⁷ Diese Modelle zeigen, dass anhand der SE-Emission Materialkontrast erzeugt wird und Materialien aufgrund ihrer SE-Spektren unterschieden werden können. Gleichzeitig bedeutet dies, dass Anhand der SE-Spektren die lokalen elektronischen Eigenschaften bestimmt werden können.^{296,299}

Die Elektronenspektroskopie bzw. ESI gehören nicht zu den Standardmethoden im SEM. Daher sind dedizierte, extra für die Elektronenspektroskopie im SEM ausgelegte Spektrometer, selten.³⁰⁰ Ein Beispiel sind energiedispersive Spektrometer. Diese spalten die Elektronen nach ihrer kinetischen Energie

auf und detektieren diese getrennt. Die Energieverteilung $N(E)$ wird direkt aufgezeichnet. Ein alternativer Ansatz, wie er im DELTA genutzt wird, sind Energiefilter. Dabei passieren die Elektronen Gitter im Strahlengang, an denen eine Filterspannung anliegt. Die anliegende Gitterspannung bestimmt die Mindestenergie der Elektronen, die zum Bild beitragen. Durch die sukzessive Variation der Gegenspannung kann analog zu ESI-Spektren im TEM ein Bildstapel aufgebaut werden (vergl. Abb. 5.14 und Abb. 5.5). Dieser setzt sich in der Bildebene aus ortsaufgelösten Spektren zusammen. Bei diesen Spektren handelt es sich um kumulative Spektren, da alle Elektronen oberhalb der Mindestenergie zu den einzelnen ESI-Aufnahmen beitragen. Durch die Ableitung der kumulativen Spektren kann die Energieverteilung

$$N(E) = \frac{dK(E)}{dE} \sim -\frac{dI(U)}{dU} \cong -\frac{I_{n+1} - I_n}{U_{n+1} - U_n} \quad (5.29)$$

bestimmt werden. Dabei entspricht $K(E)$ dem kumulativen, energieabhängigen Spektrum. Diese kann durch die kumulative, gitterspannungsabhängige Intensitätsverteilung $I(U)$ aus den bei unterschiedlichen Gegenspannungen aufgenommenen ESI-Bildern genährt werden. I_n und I_{n+1} entsprechen den Intensitätswerten zweier aufeinander folgender Bilder mit den zugehörigen Gitterspannungen U_n und U_{n+1} .³⁰¹

Rudimentäre instrumentelle Ansätze verwenden anstatt eines dedizierten Energiefilters, der in das optische System des Detektors integriert ist, beispielsweise ein einfaches Gitter (z.B. ein TEM-Probengitter) zwischen Probe und Objektiv. Die Filterwirkung wird dabei durch eine Spannung zwischen beidem erzeugt.²⁹⁹ Alternativ kann eine Filterwirkung durch die Variation von Ablenkspannungen im Strahlengang zum Detektor erzeugt werden.^{266,301,302}

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit stehen die ortsaufgelösten Spektren organischer Halbleiter und die Visualisierung der Morphologie von BHJs. Als konkrete Beispiele für die Anwendung von ESI und Elektronenspektroskopie im SEM sind die Visualisierung der Kristallinität von P3HT³⁰² und der Morphologie einer P3HT:PC₆₀BM-BHJ²⁶⁶ zu nennen. Zur Visualisierung

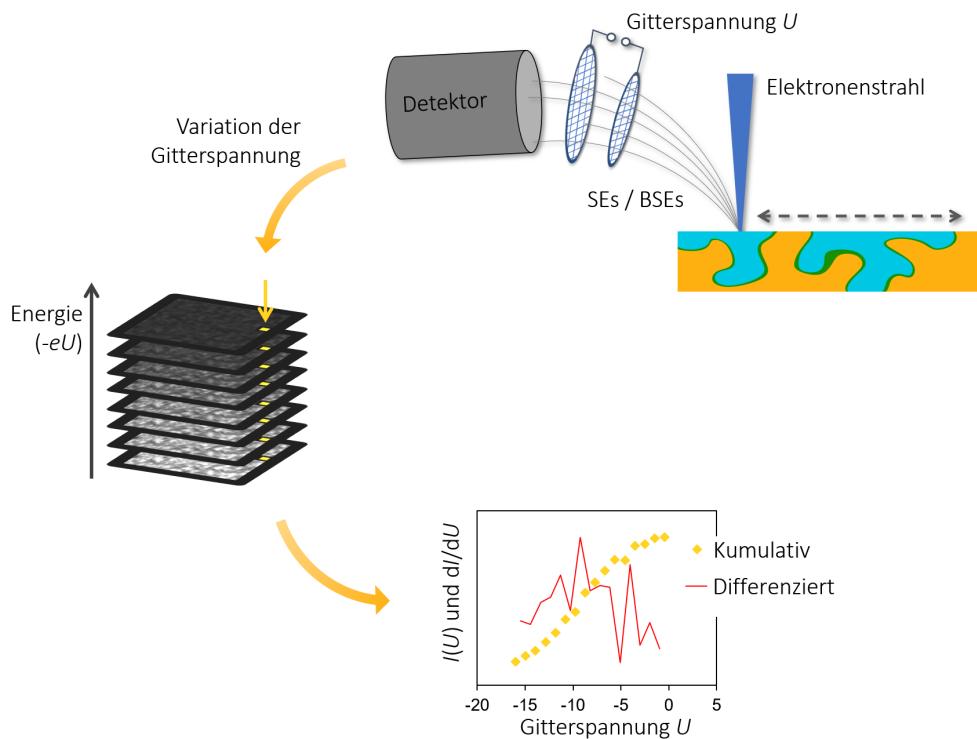


Abb. 5.14: Ortsaufgelöste Elektronenspektroskopie mit Hilfe eines Energiefilters. Durch die Gitterspannung wird die minimale kinetische Energie der Elektronen bestimmt, die zum Bild beitragen. Durch sukzessive Variation der Gitterspannung werden ortsaufgelöste, kumulative Spektren erzeugt. Besonders die differenzierten Spektren sind stark verrauscht.

einer P3HT:PC₆₀BM-BHJ verwendeten Masters *et al.*²⁶⁶ SE-Spektroskopie und ESI durch die Variation einer Ablenkspannungen im Strahlengang. Aus der Differenz der SE-Spektren der reinen Komponenten wurde die Filterspannung für den maximalen Kontrast zwischen beiden Materialien ermittelt. Anhand eines Linienprofils durch diese Aufnahme wurden Intensitätsschwellwerte zur Trennung der beiden Materialien und ihrer Mischphase festgelegt. Die Primärenergie lag dabei bei 1 und 2,8 keV. Dieses Vorgehen ist aus mehreren Gründen ungenau, die in Abschnitt 6.3.1 diskutiert werden.

Die Visualisierung der Kristallinität von P3HT³⁰² beruhte auf der Kombination von ortsaufgelösten SE-Spektren und der MSA-Methode *Non-Negative Matrix Factorisation* (NMF), die in Abschnitt 5.3 näher betrachtet wird. Die spektralen Unterschiede zwischen kristallinen und amorphen Bereichen dabei nach Aussage der Autoren auf ihren unterschiedlichen Elektronenaffinitäten. Die verhältnismäßig geringe Auflösung von <100 nm bei einer

Strahlenenergie von 700 eV wird dabei der fehlenden Leistungsfähigkeit des Detektors sowie der zur Vermeidung von Strahlenschäden geringen verwendeten Elektronendosis zugeschrieben.

Diese Probleme können durch den dedizierten Detektor des DELTAs sowie durch ultraniedrige Strahlenergien reduziert werden. Zudem bietet ULVSEM ebenfalls eine intrinsisch höhere Auflösung als LV- und Standard-SEM.

5.2.2. Ultraniederspannungs-rasterelektronenmikroskopie (ULV-SEM)

Die Unterschiede der ULVSEM zur LV- und Standard-SEM gründen auf der veränderten Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und der Probe. Mit abnehmender Energie nimmt die mittlere freie Weglänge der Elektronen bis zu einem Minimum zwischen 10 und 100 eV ab (siehe Abb. 5.15).^{291,303,304} Durch die kurze mittlere freie Weglänge ergeben sich deutlich verringerte Wechselwirkungsvolumina für den ULV-Bereich. Dies zeigen beispielsweise die Monte-Carlo-Simulationen der Elektronenpfade in Si in Abb. 5.16 (vergl. mit Abb. 5.12). Durch diese verringerten Wechselwirkungsvolumina wird sowohl die laterale als auch die Tiefenauflösung und damit die Oberflächen-sensitivität erhöht. Außerdem gleichen sich die Auflösung durch die BSEs und SEs zweiter Ordnung der SEs erster Ordnung an, da sich Informations- und Wechselwirkungsvolumina annähern.²⁹¹

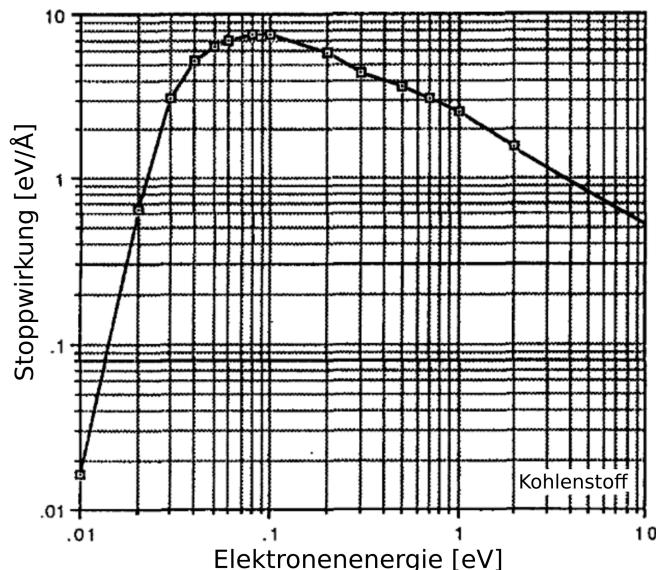


Abb. 5.15: Simulierte Stoppwirkung von Kohlenstoff auf Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie. Adaptiert von Joy und Joy 1996²⁹¹, Copyright © 1996 Elsevier Ltd.

Ein weiterer Effekt des verringerten Wechselwirkungsvolumens ist die verringerte Winkelabhängigkeit der Elektronenemission. Abb. 5.17 zeigt die

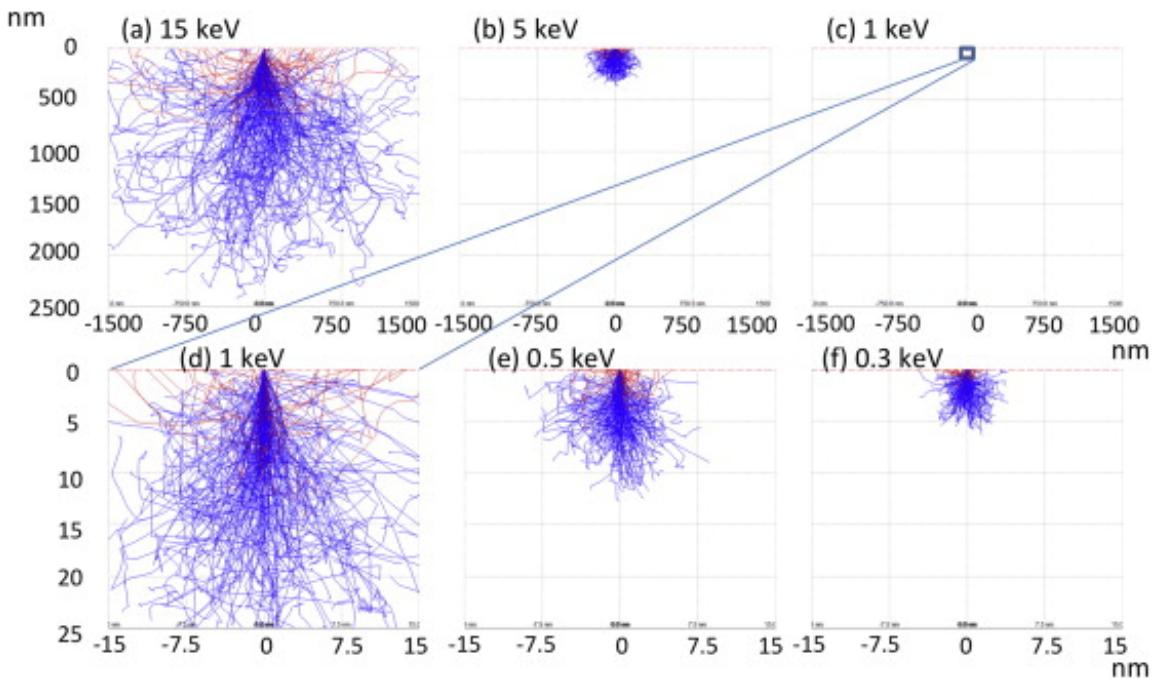


Abb. 5.16: Monte-Carlo-Simulation der Elektronenpfade in Si in Abhängigkeit der Primärenergie. Rot: BSEs; reproduziert von Suga *et al.* 2014³⁰⁵, Copyright © 2014 Elsevier Ltd.

normalisierte SE-Emission in Abhängigkeit des Kippwinkels der Probe. Mit verringriger Primärenergie bzw. Wechselwirkungsvolumen nimmt die Winkelabhängigkeit der Emission ab. Der Grund für die Winkelabhängigkeit ist der Anschnitt des Wechselwirkungsvolumens durch eine schiefe Probenoberfläche, die zu einer größeren Austrittsfläche für die Elektronen führt. Selbes gilt für die sog. Kanteneffekte, bei dem das Wechselwirkungsvolumen durch eine Probenkante angeschnitten wird und die Elektronenemission in ihrer Nähe erhöht wird.²⁹¹ Somit wird die von den SEs und BSEs transportierte Materialinformation im ULV-Bereich deutlich geringer von Topographieeffekten beeinflusst.

Mit sinkender Primärenergie verändert sich ebenfalls das Verhältnis der emittierten SEs und BSEs. Unterhalb einer Primärenergie von 5 keV verringert sich der Anteil der BSEs für schwere Elemente wie Au, W, Ag und Mo, während er für leichte Elemente wie Be, Al, Si und C steigt.^{292,306} Dieser Effekt bestimmt die Obergrenze für den LV-Bereich²⁹² und setzt sich auch im ULV-Bereich fort. Zusätzlich werden durch die geringere Primärenergie SEs im ULV-Bereich weniger effizient erzeugt. Dadurch erhöht

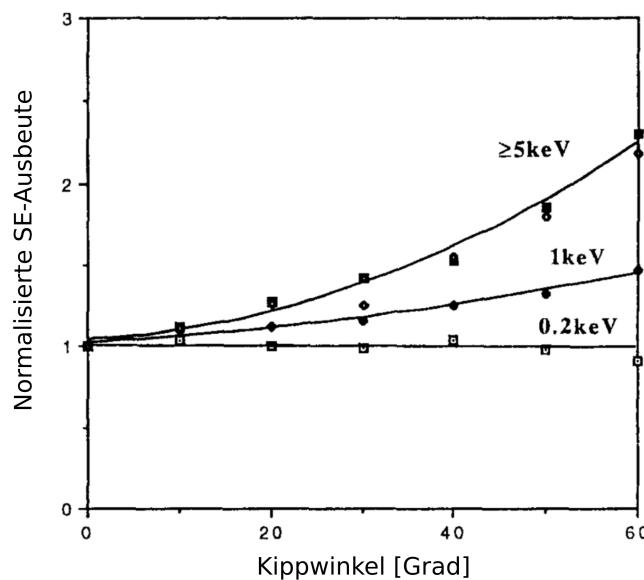


Abb. 5.17: Monte-Carlo-Simulation der winkelabhängigen SE-Emission für unterschiedliche Primärenergien. Adaptiert von Joy und Joy 1996²⁹¹, Copyright © 1996 Elsevier Ltd.

sich der Anteil der elastischen Streuung und der BSEs. Die verringerte inelastische Streuung führt ebenfalls zu reduzierter Radiolyse. Dies gilt besonders unterhalb von 50 eV und erklärt, warum der Strahlenschaden trotz maximaler Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen und der Probe im ULV-Bereich (siehe Abb. 5.15) reduziert wird.³⁰⁷

Auch wenn Strahlenschaden ein ausschlaggebender Faktor bei der Untersuchung organischer Halbleiter in der EM ist, ist diese Fragestellung noch Teil von weiterführenden Arbeiten. In der vorliegenden Arbeit soll in einem ersten Schritt gezeigt werden, dass komplexe Materialkombinationen mit geringem Kontrast anhand ihrer Elektronenspektren diskriminiert werden und in der Kombination mit ULVSEM hochauflösend visualisiert werden können. Ihre Vorteile gründen auf dem verringerten Wechselwirkungsvolumen, das eine bessere Auflösung der Grenzflächen verspricht und das Projektionsproblem der TEM umgeht. Dies ist besonders für die Abbildung feiner Nanomorphologien und der Mischphase an der D-A-Grenzfläche vielversprechend. Analog zu TEM-ESI-Spektren stellt die Größe und das Rauschen der Datensätze eine Herausforderung für die Analyse dar. Hier

haben sich MSA-Ansätze bewährt.¹⁸ Diese werden im folgenden Abschnitt behandelt.

5.3. Multivariate statistische Analyse (MSA) ortsaufgelöster Elektronenspektren

Signalmischung, Anisochromatizität, Mehrfachstreuung, die Größe der Datensätze und starkes Rauschen wurden als die begrenzenden Faktoren bei der Analyse von ESI-Spektren identifiziert. Die große Anzahl der Datenpunkten und das starke statistische Rauschen prädestinieren ESI-Spektren zur Anwendung von MSA. MSA beschäftigen sich mit der statistischen Analyse einer Vielzahl an Variablen unter Berücksichtigung ihrer relativen Beziehungen zueinander. MSA werden überall dort angewendet, wo große Datensätze analysiert und interpretiert werden müssen. Dies reicht von der Erkennung von Verhaltensmustern in der Psychologie, über die Klassifizierung von biologischen Proben, bis hin zum *Data Mining* für Marketingzwecke. Ziel ist es hierbei, verdeckte, nicht offensichtliche Beziehungen (Muster) in den Datensätzen zu entdecken und zugänglich zu machen.³⁰⁸

Übertragen auf ESI-Spektren sind spektrale Ähnlichkeiten die zu erkennenden Muster. Anhand dieser Ähnlichkeiten können die unterschiedlichen Materialien von einander diskriminiert werden. Dadurch, dass es sich um ortsaufgelöste Spektren handelt (d.h. ein Spektrum pro Pixel), können so Materialkarten (Segmentierungen) erzeugt werden. Dazu werden in der Elektronenmikroskopie neben ESI-Spektren auch EEL- und EDX-Spektren verwendet. Allgemein werden diese zu den multispektralen Aufnahmen gezählt. Auf die MSA-Übertragen entspricht jedes Spektrum einem n -dimensionalen Vektor mit n als die Anzahl der Datenpunkte pro Spektrum.³⁰⁹ Eine ESI-Serie mit einem vergleichsweise kleinen Bildausschnitt von 300 mal 300 Pixeln und 30 ESI-Aufnahmen entspricht somit 90 000 Datenpunkten in einem dreißigdimensionalen Raum. In diesem Raum liegen ähnliche Spektren nahe beieinander und bilden für jedes Material Häufungs-

punkte (Cluster). Bezogen auf die Analyse von BHJs mittels ESI ist das Ziel, diese Cluster zu trennen (segmentieren) und somit eine Zuweisung der Pixel zur D-, A-reichen Phasen oder einer Mischphase zu erhalten.

Eine Segmentierung ist durch eine Clusteranalyse oder eine Dekomposition, bei der der Datensatz in reduzierter Dimensionalität dargestellt wird, möglich. Die Segmentierung kann überwacht oder unüberwacht durchgeführt werden. Bei einem unüberwachten Ansatz werden einige Datenpunkte den Clustern zugeordnet. Anhand dieser Klassifikation werden die übrigen Datenpunkte zugeteilt. In unüberwachten Ansätzen wird versucht, die Cluster automatisch zu ermitteln.³⁰⁸

5.3.1. Dekompositionen an multispektralen Daten in der EM

Das prominenteste Beispiel einer unüberwachten Dekomposition ist die Hauptkomponentenanalyse (PCA, engl. *Principle Component Analysis*).^{310,311} Diese Dekompositionsmethode entspricht einer linearen Koordinatentransformation, bei der die Varianz über die Basen (Komponenten) des neuen Koordinatensystems maximiert wird (siehe Abb. 5.18a). Die neuen Komponenten sind orthogonal und ihre Varianz nimmt von Komponente zu Komponente ab. Dies bedeutet, dass sich physikalisch relevante Informationen in den ersten Komponenten widerspiegeln und Komponenten höhere Ordnung vor allem das Rauschen enthalten. Vereinfacht entspricht dies einer Zerlegung des Datensatzes

$$X = U \cdot V^T \quad (5.30)$$

in die Orthogonalmatrizen U und V^T . Diese kann z.B. durch eine Eigenwertzerlegung berechnet werden. Diese haben die Dimensionen $(p \cdot n)$ bzw. $(n \cdot p)$. Dabei ist p die Anzahl der Variablen und n die Anzahl der Objekte. Im Fall von multispektralen Datensätzen entspricht n der Anzahl der Spektren und p der Anzahl der Messpunkte pro Spektrum. V^T enthält die sog. Eigenspektren, aus denen die realen Spektren entsprechend ihrer *Loadings* in U zusammengesetzt werden.³⁰⁸

Die physikalisch relevanten Informationen werden bei der PCA die ersten Komponenten projiziert. Die Komponenten höher Ordnung enthalten vor allem das Rauschen. Daraus lassen sich mehrere Anwendungen für die PCA ableiten: (i) die Dimensionalitätsreduzierung, die eine Betrachtung der Daten anhand der ersten Komponenten in einem niedrigdimensionalen Raum erlaubt; (ii) durch die räumliche Auftragung der *Loadings* kann die örtliche Verteilung der Komponenten visualisiert werden. Da diese physikalisch relevante Informationen erhalten können, ist mit ihnen eine Segmentierung möglich; (iii) das Entrauschen des Datensatzes.

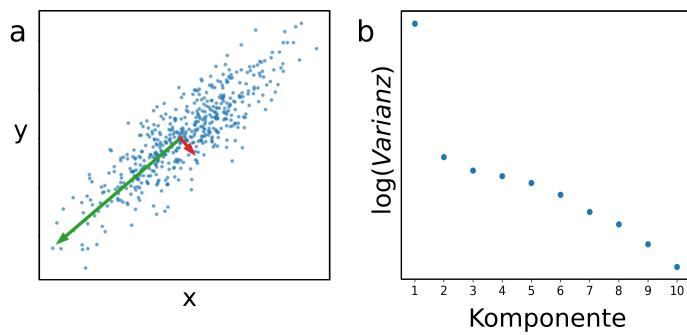


Abb. 5.18: Verdeutlichung der Dekomposition durch PCA. (a) Transformation zu den neuen orthogonalen Komponenten 1 (grün) und 2 (rot). *Scree Plot* der PCA-Komponenten mit Ellenbogen nach der ersten Komponente.

Um den Datensatz zu entrauschen, werden die Rauschkomponenten höherer Ordnung entfernt. Die bestmögliche Beschneidung der Komponenten ist nicht trivial. Eine visuelle, häufig angewendete Variante ist die Ellenbogenmethode. Die Auftragung der Varianz als Funktion der Komponenten enthält üblicherweise einen Knick (siehe Abb. 5.18b). Dieser Knick im sog. *Scree Plot* wird als Schwellwert zur Festlegung der optimalen Komponentenzahl verwendet. Durch die visuelle Bestimmung ist diese Methode schwer zu automatisieren. Außerdem ist nicht klar, ob die Komponente am Ellenbogen ebenfalls beschnitten werden muss, oder nicht.^{312,313} Es bestehen mehrere analytische Lösungen, für die aber eine bestimmte Rauschverteilung angenommen wird sowie teilweise das SNR bekannt sein muss.^{312,314–316} Kürzlich wurde von Potapov und Lubk³¹³ eine für die Automatisierung optimierter Ansatz vorgeschlagen. Dazu werden alle Komponenten paarweise gegeneinander aufgetragen. Ist die daraus resultierende Verteilung Isotrop, können die Komponenten verworfen werden. In anisotropen Verteilungen enthält mindestens eine Komponente physikalisch relevante Information und muss behalten werden (siehe Abb. 5.19). Um dieses optische Beurteilungskriterium mathematisch umzusetzen, werden die zweidimensionalen Streudiagramme bei unterschiedlichen Winkeln in zweidimensionale Histogramme projiziert (siehe Abb. 5.19). Weichen die

einzelnen Histogramme stark vom über alle Winkel gemittelten Histogramm ab, ist die Verteilung anisotrop. Diese Anisotropie $His(K_1, K_2)$ wird durch

$$His(K_1, K_2) = \frac{1}{ms} \sum_{l=1}^s \sum_{\varphi=0}^{\pi/2} \frac{(H(l, \varphi) - \bar{H}(l))^2}{\bar{H}(l)} - 1 \quad (5.31)$$

ausgedrückt. Dabei sind K_1 und K_2 die aufgetragenen Komponenten, s die Klassen des Histogramms (*Bins*) und m die Anzahl der Projektionen über die Winkel $\varphi = 0 \dots \pi/2$. $H(l, \varphi)$ sind entsprechenden Histogramme und $\bar{H}(l)$ das über alle Winkel gemittelte Histogramm. Im Falle einer Isotropen Verteilung konvergiert die Anisotropie $His(K_1, K_2)$ gegen 0. Für die Beschniedung wird ein Schwellwert zwischen 1 und 0,5 empfohlen. Diese Methode wurde zwar für die PCA an EDX-Spektren vorgeschlagen, sollte aber generell auf andere multispektrale Daten und andere Dekompositionsalgorithmen übertragbar sein.

Eine speziell für multispektrale Aufnahmen entwickelte Methode zum Entrauschen ist *Local Low Rank Denoising*³¹⁷ (LLR). Diese berücksichtigt anders als eine PCA nicht nur die energetischen, sondern auch örtlichen Korrelationen. Somit verspricht sie bessere Ergebnisse beim Entrauschen von ESI-Spektren.

Eine der Anwendung der PCA ist die räumliche Auftragung der *Loadings* der Komponenten um ihre örtliche Verteilung abzubilden. Allerdings sind die PCA-Komponenten kaum physikalisch interpretierbar. Die physikalische Information ist zwar in den Komponenten enthalten, liegt aber durch die Orthogonalität der Komponenten über diese hinweg gemischt vor. Außerdem können die Komponenten negative Werte annehmen. Daher wird die PCA oft mit einer Unabhängigkeitsanalyse (ICA, engl. Independent Component Analysis) kombiniert um physikalisch aussagekräftige Komponenten zu erhalten.^{318–320}

Ein ähnlicher Dekompositionsalgorithmus ist die *Non-Negative Matrix Factorisation* (NMF). Anders als die PCA erzwingt diese rein positive Ergebnisse, was eine bessere physikalische Interpretation der Dekompositionsergebnisse erlaubt. Durch sie wurden beispielsweise unterschiedlicher

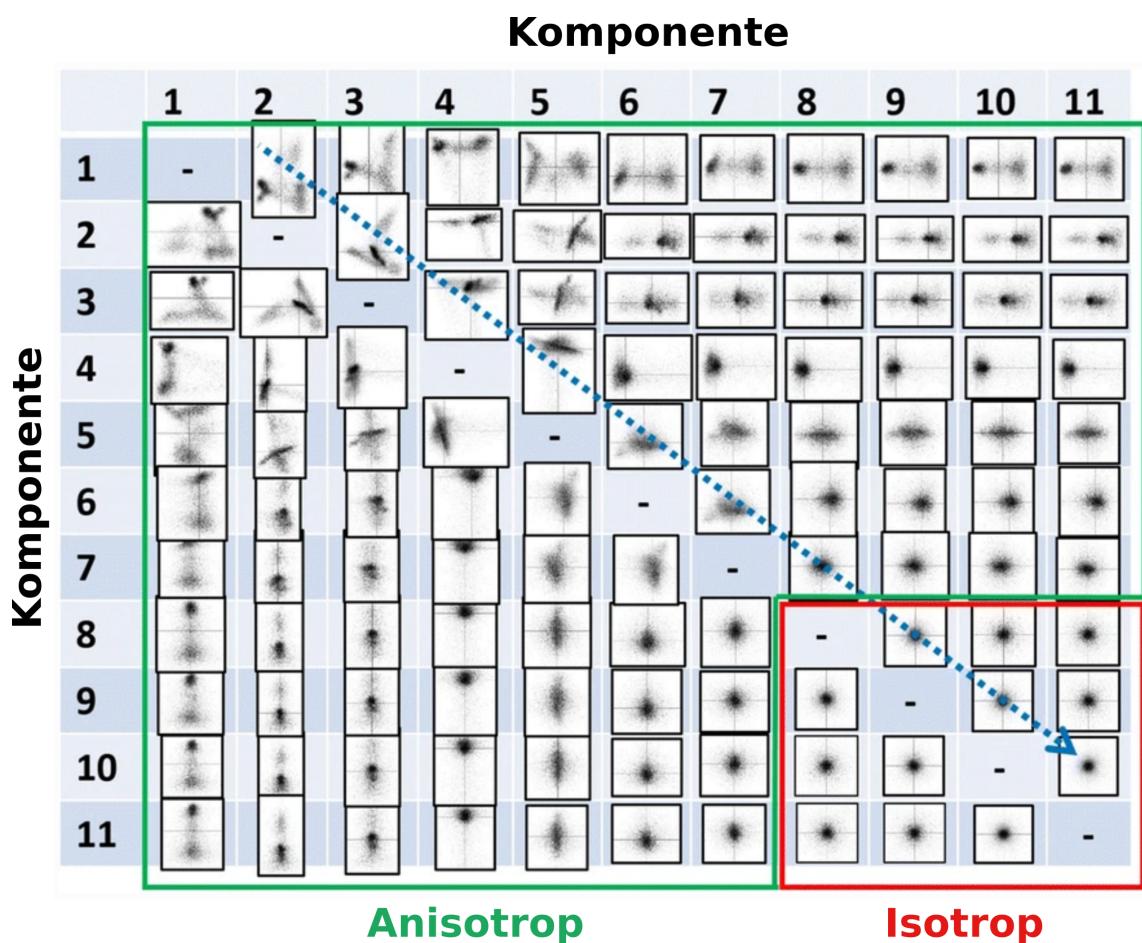


Abb. 5.19: Gegenseitige Auftragung der PCA-Komponenten zur Bestimmung der Anisotropie. Isotrope Komponenten werden beschnitten. Adaptiert von Potapov und Lubk 2019³¹³ unter Creative Commons CC BY License.

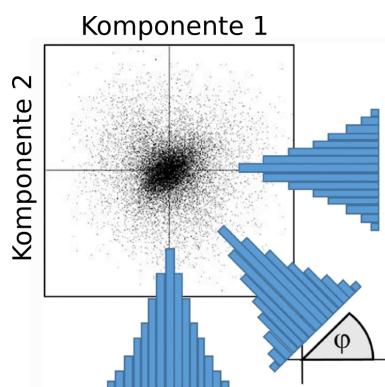


Abb. 5.20: Visualisierung der Anisotropieberechnung durch Gleichung 5.31. Adaptiert von Potapov und Lubk 2019³¹³ unter Creative Commons CC BY License.

Modi von Oberflächenplasmonen in kippwinkelabhängigen EEL-Spektren von Silbernanowürfeln identifiziert. Das ermöglichte die elektronentomographische, dreidimensionale Rekonstruktion der Plasmonenanregungen.³²¹

Im Bezug auf die organische Elektronik und multispektrale Aufnahmen im SEM ist hier die zuvor erwähnte Unterscheidung amorpher und kristalliner P3HT-Domänen anhand ihrer SE-Spektren zu nennen.³⁰² Die spektralen Unterschiede zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen beruhen laut den Autoren auf ihren unterschiedlichen Elektronenaffinitäten. Die NMF ergab dabei zwei getrennte Komponenten, wovon eine mit der Kristallinität assoziiert wurde (siehe Abb. 5.21).

Zusammenfassend werden PCA, die Kombination aus PCA und ICA sowie NMF dazu verwendet, physikalisch relevante Komponenten aus multispektralen Datensätzen zu extrahieren und über ihre örtliche Verteilung auf die lokale Material- oder Phasenzusammensetzung zu schließen. Alternative Methoden um die Zusammensetzung der einzelnen Spektren direkt zu bestimmen ist die *Multivariate Curve Resoltion* (MCR).³²² Diese extrahieren ebenfalls möglichst unabhängige Komponenten (Spektren), deren Beiträge zu den Einzelspektren dann z.B. durch multilineare Regression³²³ oder eine Wahrscheinlichkeitsmaximierung³²⁴ bestimmt wird. Wie bei der PCA und NMF stellt sich hier die Frage nach der korrekten Anzahl der Komponenten.^{322,324} An Kernanregungs-EEL-Spektren wurde gezeigt³²³, dass überflüssige Komponenten, die aus Linearkombinationen anderer Komponenten bestehen, so identifiziert und entfernt werden können. Allerdings sind MCR Ansätze im Bezug auf TEM-EEL- und TEM-ESI-Spektren generell anfällig gegenüber nichtlinearen Einflüssen wie Mehrfachstreuung, welche bei Niederverlustspektren besonders zu Tage treten. Außerdem ist für diese Ansätze teilweise Domänenwissen notwendig, wodurch sie nicht ohne weiteres auf andere multispektrale Datensätze übertragen werden können.^{322,324,325}

Die Abhängigkeit von systematischen, nicht-linearen Effekten trifft ebenfalls auf die linearen Dekompositionsmethoden PCA und NMF zu.³²⁵ Diese versagen bei komplexeren EELS/ESI-Datensätzen^{18,21}, da sie sich nicht

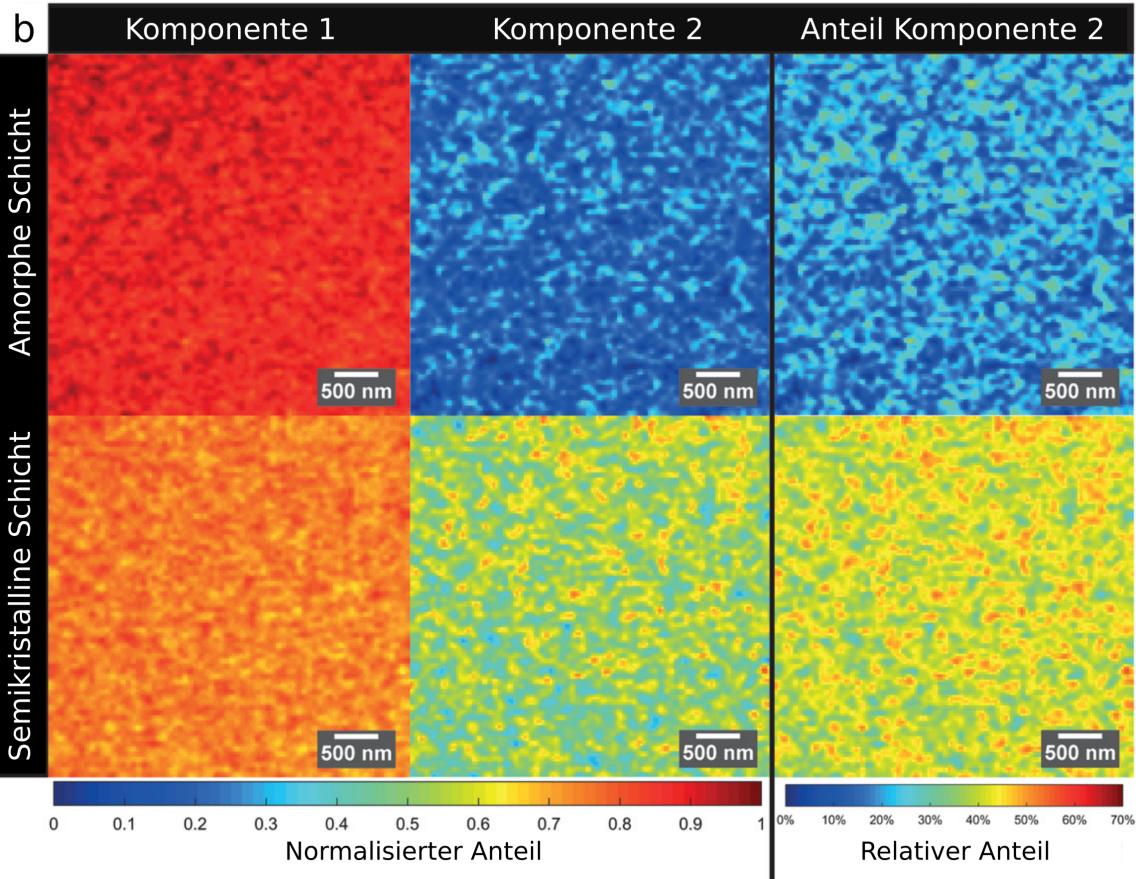
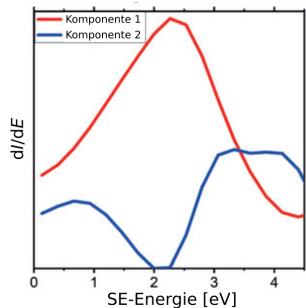
a NMF Komponenten

Abb. 5.21: Visualisierung der Kristallinität von P3HT mittels SE-Spektroskopie und NMF. (a) NMF-Komponenten der SE-Spektren mit Grundspektrum (rot) und Beitrag durch Kristallinität (blau). (b) Verteilung der Komponenten mit normalisierten Anteilen (links) und dem relativen Anteil der zweiten Komponente in einer vorwiegend amorphem P3HT-Schicht (regioirregulär) und einer semikristallinen P3HT-Schicht (regioreulär). Adaptiert von Masters et al.³⁰² unter Creative Commons Attribution 4.0 International License.

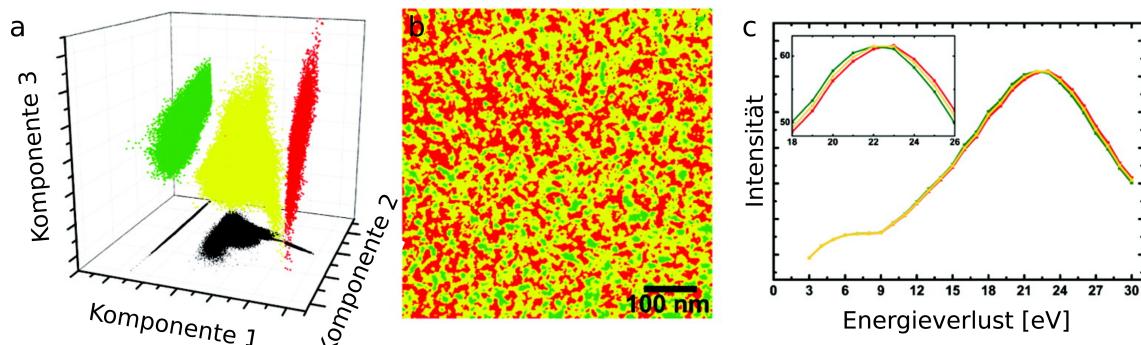


Abb. 5.22: Visualisierung der Morphologie einer P3HT:PC₆₀BM-BHJ. (a) Materialkarte aus der Segmentierung der LLE-Dekomposition. Grün: P3HT-reiche Domänen; rot: PC₆₀BM-reiche Domänen; grün: Mischphase. (b) LLE-Dekomposition der ESI-Spektren. (c) Gemittelte ESI-Spektren. Adaptiert von Pfannmöller *et al.* 2011¹⁸; Copyright © 2011, American Chemical Society.

sensitiv gegenüber nichtlinearen Zusammenhängen zeigen und eher globale Strukturen offen legen. Für die Segmentierung von organischen BHJs anhand ihrer ESI-Spektren zeigten Pfannmöller *et al.*¹⁸ eindrücklich die Überlegenheiten nichtlinearer Dekompositionsmethoden. Dazu wurde *Linear Locally Embedding*³²⁶ (LLE) in dem Programm Ilastik in einen überwachten MSA-Ansatz integriert. Zur Diskriminierung der Phasen werden dabei einzelne Spektren ausgewählt, die anhand von eindeutigen Kontrasten zu den D- und A-reichen Domänen zugeordnet werden können. Diese werden dann mittels LLE meist auf drei Dimensionen reduziert. Die Zahl der verwendeten LLE-Komponenten ist dabei frei wählbar. Allerdings zeigen weitere Dimensionen bei ESI-Spektren in der Regel Rauschen und sind nicht auf eindeutige spektrale Merkmale zurückzuführen. Die übrigen Spektren werden in diese Dekomposition eingebettet. Für P3HT:PC₆₀BM zeigte diese Einbettung drei klar voneinander getrennte Cluster (siehe Abb. 5.22). Die klare Trennung der drei Cluster wurden als P3HT- und PC₆₀BM-reichen Domänen interpretiert, sowie eine Mischphase mit diskontinuierlicher Zusammensetzung. Die der Mischphase zugehörigen Spektren waren zuvor nicht Teil der manuellen Markierung, sondern wurden vom Algorithmus als separate, spektrale Klasse identifiziert.

LLE erhält im Unterschied zu PCA nicht die globalen, sondern lokale Strukturen.³²⁶ Diese Art der Dekomposition wird als *Manifold Learning* bezeichnet. Andere Beispiele sind UMAP³²⁷ (*Uniform Manifold Approximation and Projection*) und

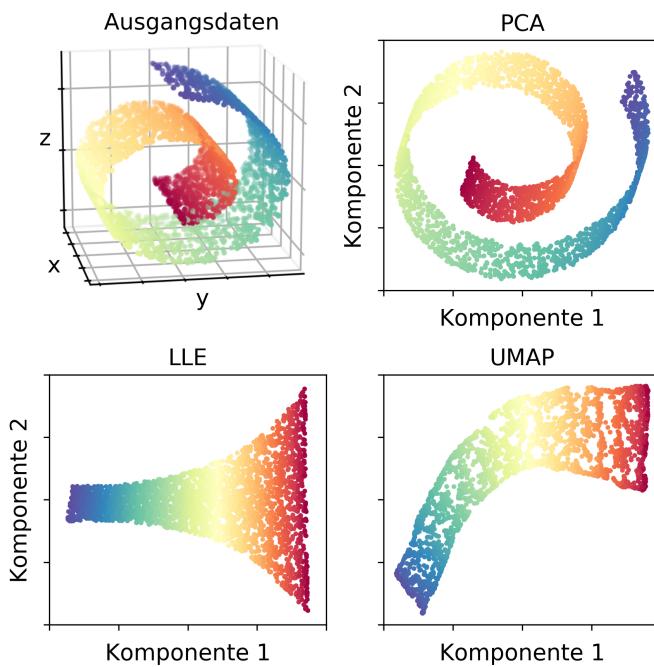


Abb. 5.23: Vergleich der zur Dekomposition zur Dimensionalitätsreduzierung mittels PCA, LLE und UMAP.³³¹

*mation and Projection), Isomap Embedding³²⁸, t-SNE³²⁹ (*t-distributed Stochastic Neighbor Embedding*) oder MDS (*Multidimensional Scaling*)³³⁰. Der Unterschied zwischen einer linearen und nichtlinearen Dimensionalitätsreduzierung durch PCA bzw. LLE und UMAP ist in Abb. 5.23 dargestellt. Bei der Reduzierung von drei auf zwei Dimensionen wird bei UMAP und LLE die lokale Nachbarschaft der Datenpunkte berücksichtigt und so die komplexe Struktur der Mannigfaltigkeit im niedrigdimensionalen Raum erhalten. Durch die Projektion in zwei Dimensionen mittels PCA ergibt sich kaum ein Unterschied zur dreidimensionalen Darstellung. Die komplexe Struktur kann somit nicht besser erfasst werden.*

Die einzelnen Cluster in der LLE-Dekomposition werden in Ilastik durch einen *Random Forest Classifier*³³², segmentiert. Anhand der LLE-Ergebnisse der ausgewählten ESI-Spektren klassifiziert dieser die übrigen Spektren. Eine entsprechende unüberwachte Methode, die die Cluster selbst identifiziert, ist die Clusteranalyse.

5.3.2. Clusteranalyse an multispektralen Daten in der EM

Torruella *et al.*³⁰⁹ schlagen für die Segmentierung von STEM-EELS-Spektren entweder das direkte Clustern der Spektren, oder das Clustern ihrer PCA-*Loadings* vor. Sie verwendeten dazu eine hierarchische, agglomerative Clusteranalyse (AC, engl. *Agglomerative Clustering*). Bei einer AC wird initial jeder Datenpunkt (Spektrum) als individueller Cluster angesehen. In der darauf folgenden Iteration werden die Cluster mit dem geringsten Abstand voneinander zusammengefasst. Dieser wird solange wiederholt, bis die gewünschte Anzahl an Clustern erreicht ist. Bei der Berechnung der Clusterabstände müssen zwei Parameter berücksichtigt werden. Ein Parameter bestimmt, wie die Abstände zwischen den einzelnen Datenpunkten berechnet werden. Darüber entscheidet die verwendete Abstands-Metrik. Der andere Parameter bestimmt, wie daraus der Gesamtabstand der Cluster berechnet werden. Diese Methode wird als *Linkage* bezeichnet. Bei der *Single-Linkage* wird beispielsweise der minimale, paarweise Abstand zwischen den einzelnen Datenpunkten der unterschiedlichen Cluster verwendet. Bei der *Complete-Linkage* wird der maximale paarweise Abstand verwendet und bei der *Average-Linkage* der mittlere, paarweise Abstand aller Datenpunkte der beiden Cluster.³⁰⁸

Die Abstands-Metrik bestimmt wie die einzelnen, paarweisen Abstände der Datenpunkte berechnet werden. Die einfachste Metrik ist der euklidische Abstand mit

$$d = \sqrt{\sum_{i=1}^n (a_i - b_i)^2}. \quad (5.32)$$

Dabei sind a und b die Koordinaten der beiden Datenpunkte. Beispiele für andere Abstandsmetriken³³³ sind die Manhattan-Metrik

$$d = \sum_{i=1}^n |(a_i - b_i)|, \quad (5.33)$$

die Kosinus-Ähnlichkeit

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n (a_i \cdot b_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n a_i^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n b_i^2}}, \quad (5.34)$$

und die Bray-Curtis-Metrik

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - b_i|}{\sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i}. \quad (5.35)$$

Je nach verwendeter Metrik und *Linkage* variieren die Clusterergebnisse. Dies trifft ebenso auf die Verwendung unterschiedlicher Clusteralgorithmen zu. Beispiele für andere Clusteralgorithmen sind K-means, K-Medoids, Birch sowie Gauß'sche Mischungsmodelle.^{331,334–337} Üblicherweise wird bei einer Clusteranalyse die Zahl der Cluster vorgegeben. Dies setzt Domänenwissen oder die Berechnung mehrerer Ergebnisse voraus. Einige Clusteralgorithmen^{336,338,339} versuchen die Zahl der sinnvollen Cluster selbst zu bestimmen. Bei komplexen Datensätzen mit schlecht getrennten Clustern ist dies jedoch selten möglich.

Ein weiterer Ansatz, um die bestmögliche Clusteranzahl zu identifizieren, ist *Consensus* oder *Ensemble Clustering* (EC). Dabei wird versucht aus einem Ensemble an Clusterlösungen eine Clusterlösung zu erzeugen, die alle Clusterlösungen bestmöglich repräsentiert. Dieser Ansatz erlaubt es robustere Ergebnisse zu erzeugen, komplexere Datenstrukturen zu erfassen sowie die Toleranz gegenüber Rauschen zu verbessern.³⁴⁰ Dazu werden nicht nur Lösungen mit unterschiedlichen Algorithmen und Parametern kombiniert, sondern vor allem mit unterschiedlichen Clusteranzahlen. Durch die Übereinstimmungen zwischen den Clusterlösungen, wird versucht über unterschiedliche Abschlussmethoden^{340–347} die bestmögliche Lösung zu erzeugen.

Die hohe Anzahl der einzelnen Clusterlösungen und die teilweise aufwendigen Abschlussmethoden resultieren besonders für große Datensätze in einem hohen Rechenaufwand. Außerdem ist die bestmögliche Clusteranzahl der Ensemblelösung nicht immer eindeutig feststellbar.^{340,341} Um den

Rechenaufwand zu reduzieren, wird hier eine rationalisierte Form des EC vorgeschlagen. Diese Methode wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

5.3.3. Rationalisiertes *Ensemble Clustering* (EC)

Consensus bzw. *Ensemble Clustering* (EC) erlaubt neben der Bestimmung der optimalen Clusteranzahl auch die Erzeugung von robusteren Clusterergebnissen von komplexen Datenstrukturen mit erhöhter Rauschtoleranz. Hier wird ein rationalisierter Ansatz vorgeschlagen, der den Rechenaufwand reduziert und gleichzeitig die Vorteile des EC nutzt. Dazu wird die Anzahl der Cluster vorher einheitlich für alle Algorithmen vorgegeben. Dadurch wird der Rechenaufwand sowohl für die Clusterergebnisse, als auch den Abschluss der Ensemblelösung reduziert.

Für das Ensemble werden die Clusteralgorithmen K-means, K-Medoids, AC, Birch und ein Gauß'sches Mischungsmodell sowie ein Bayes'sches Gauß'sches Mischungsmodell verwendet.^{331,334–337} Für die Algorithmen AC und K-Medoids werden als Metriken der euklidische Abstand, der Manhattan-Abstand, die Kosinus-Ähnlichkeit sowie der Bray-Curtis-Abstand verwendet. Für AC werden zusätzlich die *Linkages* mit *Complete* und *Average* variiert. Daraus ergibt sich ein Ensemble aus 18 Clusterergebnissen. Diese werden durch einen harten Mehrheitsentscheid miteinander kombiniert. Jedem Datenpunkt wird der häufigst genannte Cluster zugewiesen.

Um das Ensemble weiter zu verbessern werden zwei Filterstufen eingeführt, die unzureichende Clusterergebnisse entfernen. Die erste Filterstufe entfernt stark einheitliche Clusterlösungen. Dies wurde in Vorversuchen als der häufigste Versagensmechanismus identifiziert (siehe Abb. 5.24b). Diese werden durch einen einfachen Schwellwert der Phasenanteile entfernt. Die zweite Filterstufe nutzt die Bildeigenschaft der ESI-Datensätze aus. Stark verrauchte Segmentierungen mit zufälligen Clusterzuweisungen der einzelnen Pixel werden durch einen Entropiefilter entfernt. Die lokale Shannon-Entropie ist ein Maß für die Zufälligkeit eines Bildes.³⁴⁸ Daher wird auf die Materialkarten der Segmentierung ein lokaler Shannon-Entropie-Filter mit einem 2 × 2 Pixel Bildausschnitt angewendet. Dies entspricht

effektiv einem Kantenfilter. Als Unterscheidungskriterium wurden der Mittelwert und der Median der mit dem Entropiefilter gefalteten Materialkarte gewählt (siehe Abb. 5.24 Mitte). Ist der Median der Shannon-Entropie größer als der Mittelwert, wird die Clusterlösung verworfen (siehe Beispiel Abb. 5.24c). Diese beiden Filterstufen können in der Implementierung flexibel aktiviert und deaktiviert werden.

Dieser Ansatz wird im weiteren Verlauf als EC bezeichnet.

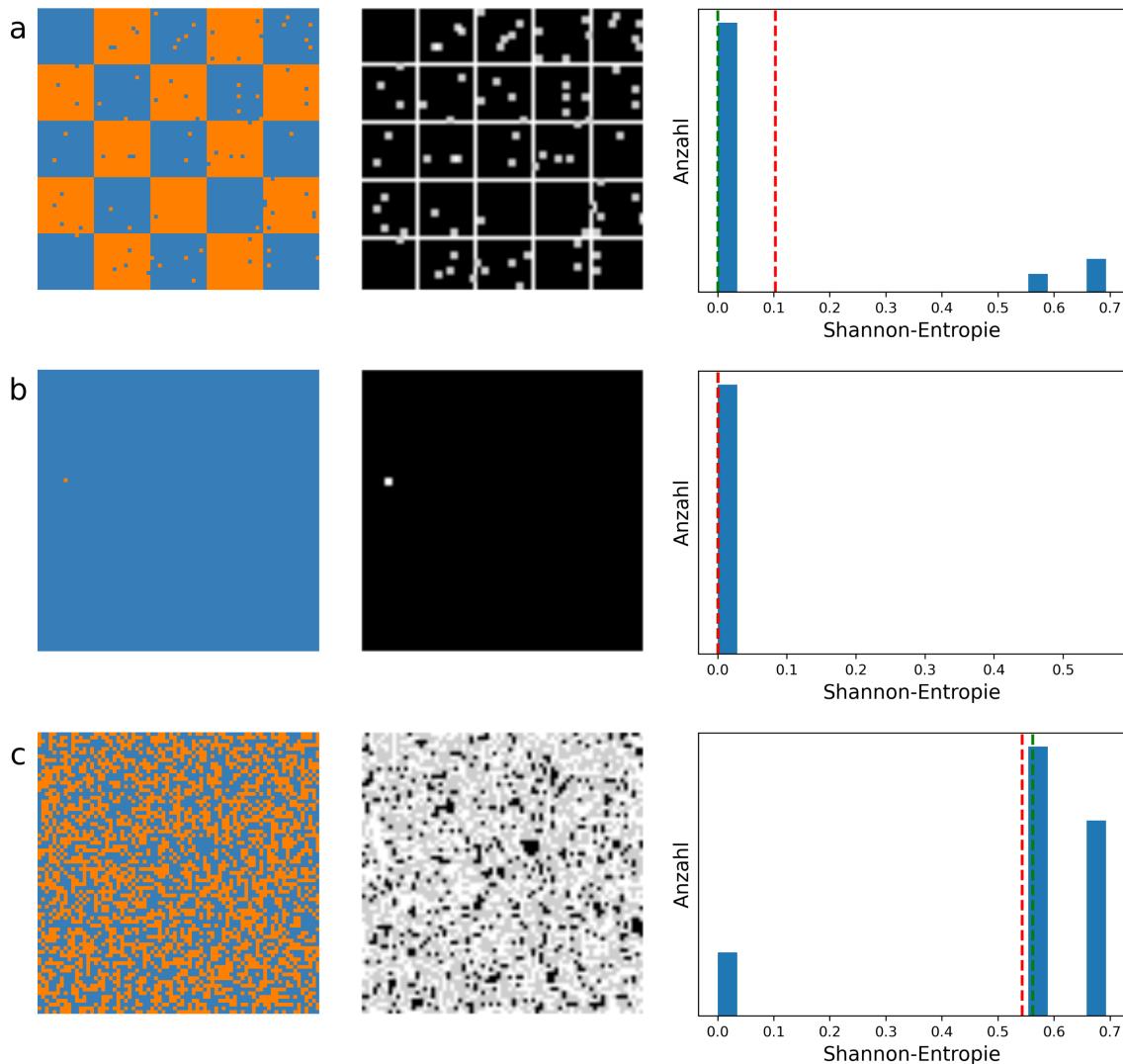


Abb. 5.24: Filterstufen des rationalisierten EC-Ansatzes anhand der Segmentierung beispielhafter synthetischer Daten (siehe Abschnitt 6.2.1). Links: Materialkarte des einzelnen Clusterergebnis; mitte: Faltung der Segmentierung mit einem 2×2 Pixel Shannon-Entropiefilter; rechts: Histogramm der Shannon-Entropie mit dem Mittelwert (rot) und dem Median (grün). (a) Verwertbares Clusterergebnis; (b) Durch eine zu einheitliche Phasenverteilung verworfenes Clusterergebnis; (c) Durch einen zu hohen Rauschanteil verworfenes Clusterergebnis.

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Überblick über die verwendeten Methoden gegeben. Die TEM vereint eine hohe Auflösung mit einer Vielzahl analytischer Methoden. Dadurch lassen sich hochauflösende Abbildungen mit (Sub-)Nanometerauflösung mit kristallographischer und chemischer Information kombinieren. Die kristallographische Information ist durch Elektronenbeugung gegeben, während die chemische Information auf EEL-Signalen beruht. Im Niederverlustbereich enthalten EEL-Spektren funktionelle Signale, die auf den elektronischen Eigenschaften der Materialien beruhen. Diese sind beispielsweise Bandübergänge oder die Anregung von Plasmonen. Mittels ESI können aus diesen Signalen ortsaufgelöste Elektronenspektren erzeugt werden.

Ein Nachteil der TEM ist die Projektion der dreidimensionalen Probe in ein zweidimensionales Bild, die zur Signalmischung führt. Dementsprechend stellt die oberflächensensitive ULVSEM eine vielversprechende Ergänzung dar. Das stark verringerte Wechselwirkungsvolumen im ULV-Bereich verringert eine Signalmischung. Als funktionelle Signale stehen hier die SEs und BSEs zur Verfügung. Analog zur TEM können aus diesen durch ESI ortsaufgelöste Spektren erzeugt werden. Im DELTA-ULVSEM wird die Energiefilterung für die ESI-Aufnahmen in aktueller Variante mittels eines elektrostatischen Gegenspannungsspektrometers erreicht. Dadurch werden kumulative Spektren erzeugt. Durch ihre Differenzierung werden die physikalisch aussagekräftigen SE- und BSE-Spektren berechnet. Die SEs enthalten die Information über die lokale Energetik der Probe. Ihre Form wird für Metalle durch die Austrittsarbeit bestimmt. Für Isolatoren wird sie durch die Elektronenaffinität und für Halbleiter durch die Elektronenaffinität und die Bandlücke bestimmt. Sowohl für die ULVSEM- als auch die TEM-

ESI-Spektren stellt das schlechte SNR eine besondere Herausforderung dar.

Die Analyse von ESI-Spektren mit geringem SNR profitiert stark von MSA und ist einzelnen ESI-Aufnahmen deutlich überlegen. Aus dem Überblick über den aktuellen Stand der Technik zur MSA an multispektralen Datensätzen ergeben sich eine Reihe von Fragestellungen, die im folgenden Ergebnisteil zur Verbesserung der Segmentierungen untersucht werden. Ausgangspunkt ist das überwachte Vorgehen von Pfannmöller *et al.* via Ilastik.^{18,22} Überwachte Methoden sind dann kritisch zu sehen, wenn die *Ground Truth* nicht bekannt ist oder eine Vorauswahl der Phasenbestandteile schwierig ist. Daher wird in der vorliegenden Arbeit eine unüberwachte Methode verwendet. In unüberwachten Ansätzen zur Segmentierung wird häufig die Dekomposition der multispektralen Datensätze und oder eine Clusteranalyse durchgeführt. Typischerweise beruhen Clusteranalysen auf einzelnen Algorithmen. Zur Verbesserung der Ergebnisse wird hier eine rationalisierte Version des *Ensemble Clusterings* (EC) vorgeschlagen. Diese Methode vereint mehrere Clusterlösungen um eine robustere Lösung zu erreichen. Das EC muss zunächst an synthetischen und realen Daten validiert werden.

Bisher wenig systematisch untersucht ist der Einfluss der Dekompositionsmethoden auf die Clusterergebnisse. Hier werden vor allem die linearen Dekompositionen PCA und NMF angewendet. Für beide Methoden wurden nachteilige Einflüsse von nichtlinearen Effekten festgestellt. In bisherigen Arbeiten wurden nichtlineare Algorithmen kaum beachtet. So könnte die nichtlineare Methode LLE eine der Stärken von Ilastik sein. Daher werden in der vorliegenden Arbeit die Einflüsse linearer und nichtlinearer Dekompositionen auf die Clusteranalyse systematisch anhand von synthetischen Daten untersucht. Dazu werden die Dekomposition, ihre Beschniedung mittels des Anisotropiekriteriums sowie das EC zu einem vollautomatischen Prozess verbunden. Zusätzlich wird die Signalmischung durch die Projektion und Signaldelokalisation im TEM in die Analyse mit einbezogen. Dies soll das Verständnis für die Abbildung von Grenzflächen in BHJs verbessern. Die

dadurch erlangten Kenntnisse werden dann auf reale TEM-ESI-Spektren angewendet und auf ULVSEM-ESI-Spektren übertragen.

6. Ergebnisse und Diskussion

In Abschnitt 4.3 und Abschnitt 5.4 wurden aus dem Stand der Wissenschaft material- und methodenbezogene Fragestellungen für die Materialsysteme Mg / MgH₂ und organischen BHJs extrahiert. Für beide stellen ihre Nanostrukturen und Phasenzusammensetzung einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften dar. Diese werden in den folgenden Kapiteln systematisch untersucht. Dazu werden die funktionellen Signale von Mg und MgH₂ sowie der D- und A-Materialien verwendet.

Für das System Mg / MgH₂ ist das Ziel, die Dehydrogenierungstemperatur zu verringern und die Dehydrogenierung zu beschleunigen. Dazu werden positive Einflüsse durch ihre Nanostrukturierung und die metastabile γ -Phase erwartet. Außerdem spielt die Degradation der Nanostrukturen eine fundamentale Rolle für ihre Anwendbarkeit als Wasserstoffspeichermedium oder dynamische plasmonische Anwendungen. Daher muss die Dehydrogenationsdynamik der NP verstanden und die strukturellen Einflüsse darauf identifiziert werden. Dafür bietet die TEM die Möglichkeit, Mg und MgH₂ anhand ihrer funktionellen Signale abzubilden und gleichzeitig die NP *in situ* radiolytisch zu dehydrogenieren. Außerdem können diese dynamischen Aufnahmen mit Elektronenbeugung durch kristallographische Informationen ergänzt werden. Bisherige TEM-Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.1.4) wurden vor allem an durch Kugelmahlen hergestellten NP durchgeführt. Die stark unterschiedlichen Erscheinungen dieser NP erschweren eine systema-

tische Analyse. Eine systematische Analyse wird hier durch die Herstellung der NP durch Elektronenstrahlolithographie ermöglicht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abschnitt 6.1 dargestellt.

Für die aktuellen NFA-BHJs wurde in Abschnitt 4.2 vor allem die Frage nach der Ladungstrennung an der Grenze der D- und A-Domänen aufgeworfen. In FA-Systemen treten dort Mischphasen auf, die eine effiziente Ladungstrennung ermöglichen. Für hocheffiziente NFA-BHJs wird – wenn überhaupt – eine geringe Ausdehnung der Mischphase erwartet. Daher ist eine verlässliche Segmentierung der D- und A-reichen Domänen notwendig, die die Grenzflächen akkurat abbildet. Dies stellt eine besondere Herausforderung für die Mikroskopie dar, da sich die funktionellen Signale der D- und A-Systeme stark ähneln. In der TEM wird dies durch die Signaldelokalisation, Signalmischung durch die z-Projektion der Probe sowie nichtlineare Effekte wie Mehrfachstreuung und Anisochromatizität erschwert.

Für die Segmentierung dieser komplexen ESI-Spektren hat sich die überwachte MSA-Methode Ilastik¹⁸ bewährt. Ihre Stärke liegt vermutlich in der nichtlinearen Dekomposition der ESI-Spektren. In einer vorangegangenen Arbeit²² wurde mit Ilastik eine Mischphase in NFA-BHJs benannt. Durch den überwachten Ansatz und die unklaren Auswirkungen der zuvor beschrieben Einflüsse auf die ESI-Spektren müssen diese Ergebnisse allerdings hinterfragt werden. Dazu wird ein unüberwachter, rationalisierter *Ensemble Clustering*-Ansatz verwendet, der mit Dekompositionsmethoden kombiniert werden kann. Durch die Verwendung synthetischer Daten wird diese Methode validiert. Außerdem werden sowohl die Einflüsse der Dekomposition auf die Segmentierung als auch die physikalischen Einflüsse der Spektren systematisch untersucht. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse werden in einem zweiten Schritt auf experimentelle ESI-Spektren von FA- und NFA-BHJs angewendet um konkrete Aussagen bezüglich der Morphologie und der D-A-Grenzfläche zu treffen. Diese Ergebnisse sind in Abschnitt 6.2 dargestellt.

Als neuer methodischer Ansatz verspricht die ULVSEM durch ihre reine Oberflächensensitivität eine verringerte Signalmischung und dadurch ei-

ne verbesserte Abbildung der Materialgrenzflächen. Die Kombination von ULVSEM mit Elektronenspektroskopie und Aberrationskorrektur macht das DELTA zu einem einzigartigen Gerät, das die Grenzbereiche der bisherigen SEM verschiebt. Zur Diskriminierung der D- und A-Systeme stehen hier BSE- und SE-ESI-Spektren zur Verfügung. Letztere versprechen auf lange Sicht eine Bestimmung der lokalen elektronischen Eigenschaften mit Nanometerauflösung bei verringertem Strahlenschaden. Dafür wird in Abschnitt 6.3 der Grundstein durch eine hochauflösende Segmentierung von FA- und NFA-BHJs gelegt. Allerdings besitzen weder die ULVSEM noch die Elektronenspektroskopie im SEM eine lange Tradition. Daher werden zunächst die Grundvoraussetzungen für eine erfolgreiche Segmentierung geschaffen.

6.1. Magnesium / Magnesiumhydrid: Dehydrogenierungsdynamik und strukturelle Einflüsse

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der TEM-Untersuchung an durch Elektronenstrahllithographie hergestellten Mg-NP zusammengefasst. Diese ermöglichen durch ihre Reproduzierbarkeit eine systematische Untersuchung von wiederkehrenden Defektstrukturen. Der Einfluss der Defektstrukturen – und insbesondere der Phasenzusammensetzung – auf die Dehydrogenierungsdynamik wird während der radiolytischen *in situ*-Dehydrogenierung durch die funktionellen Signale von Mg, seiner Oberfläche sowie von MgH₂ visualisiert. Die Ergebnisse sind in die Charakterisierung der NP im aufgedampften Zustand, die Charakterisierung der NP im hydrogenierten Zustand, die *in situ*-Untersuchungen und eine abschließende Zusammenfassung gegliedert. Anschließend werden die Ergebnisse diskutiert und mit einem Ausblick abgeschlossen.

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden in Kammerer et al. 2021³⁴⁹ veröffentlicht.

6.1.1. Charakterisierung der Nanopartikel im aufgedampften Zustand

Die untersuchten NP wurden von Dr. Xiaoyang Duan (MPI – Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) aus der Gruppe von Prof. Na Liu mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Dazu wurden 3 nm Ti, 45 nm Mg, 2 nm Ti und 3 nm Pd mittels Elektronenstrahlverdampfer auf amorphe Si_3N_4 -Membranen aufgedampft. Die Hellfeldaufnahmen der Nanopartikel (Abb. 6.1) zeigen typischerweise Korngrößen zwischen 40 und 90 nm. Die polygonartigen Körner lassen sich durch unterschiedlichen Beugungskontrast identifizieren. Die kleinen Konrgrößen spiegeln sich ebenfalls in der Vielzahl der Mg-Braggreflexionen des Beugungsbilds in Abb. 6.2 wider, zu dem vier Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 350 nm beigetragen haben.

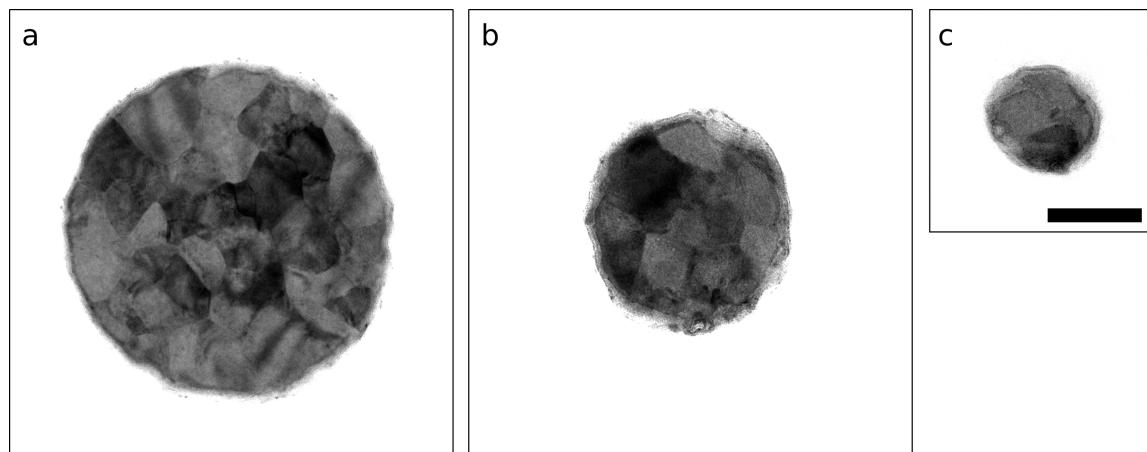


Abb. 6.1: Polykristallinen NP unterschiedlicher Größe im aufgedampften Zustand (TEM Hellfeldaufnahmen); Skala 100 nm.

Das Beugungsbild offenbart ebenfalls eine klare Textur der NP. Alle zur $[0\ 0\ 0\ 1]_{\text{Mg}}$ -Zonenachse gehörenden Braggreflexionen werden am stärksten angeregt, obwohl diese relativ zu anderen Reflexionen nur niedrige Intensitäten erreichen sollten (siehe theoretische Berechnungen in Abb. 6.3). Dies betrifft die $1\ 0\ \bar{1}\ 0_{\text{Mg}}$ -, $1\ 1\ \bar{2}\ 0_{\text{Mg}}$ - und $2\ \bar{0}\ 2\ 0_{\text{Mg}}$ -Reflexionen. Aller anderen theoretisch erwarteten Reflexionen sind entweder schwach ($0\ 0\ 0\ 2_{\text{Mg}}$,

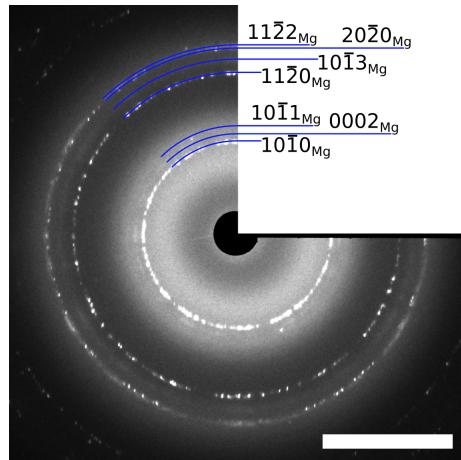


Abb. 6.2: Beugungsanalyse der NP im aufgedampften Zustand. Das Beugungsbild wurde aus vier NP mit ca. 350 nm Durchmesser erzeugt. Auftretende Mg-Reflexionen sind indiziert; Skala 5 nm. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

$10\bar{1}1_{Mg}$, $10\bar{1}3_{Mg}$ und $11\bar{2}2_{Mg}$) oder können nicht beobachtet werden ($10\bar{1}2_{Mg}$, $20\bar{2}1_{Mg}$ und 0004_{Mg}). Daher müssen die Mg-Körner Vorzugsweise mit der $[0001]_{Mg}$ -Richtung normal zur Membranoberfläche orientiert sein. Somit nukleiert Mg während des Aufdampfens mit seiner dichtest gepackten $(0001)_{Mg}$ -Ebene auf der Si_3N_4 -Membran. Dies stimmt mit anderen Untersuchungen überein (siehe Abschnitt 4.1.2). Da die Reflexionen über den gesamten Umfang der Beugungsringe hinweg homogen verteilt sind, liegt keine Vorzugsorientierung innerhalb der Probenebene vor.

Die schwach sichtbaren 0002_{Mg} -, $10\bar{1}1_{Mg}$ -, $10\bar{1}3_{Mg}$ - und $11\bar{2}2_{Mg}$ -Reflexionen sind anders als die der zur $[0001]_{Mg}$ -Zonenachse gehörenden Ebenen keine scharfen Punkte. Stattdessen erscheinen sie als beinahe durchgängige, diffuse Ringe. Dies deutet auf nur wenige Nanometer große Kristallite hin.²⁷⁵

Zusätzlich zu den Mg-Reflexionen werden ebenfalls Reflexionen der Ti- und Pd-Schichten bzw. des MgO-Gürtels erwartet (siehe simulierte Beugungsbilder in Abb. 6.3). Diese werden hier nicht beobachtet. Lediglich die 220_{Pd} -Reflexion scheint bei $7,27 \text{ nm}^{-1}$ aufzutreten. Allerdings ist diese Übereinstimmung vermutlich zufällig, da keine der anderen erwarteten Pd-Reflexionen auftritt. Stattdessen ist der beobachtete Beugungsring eher der $11\bar{2}2_{Mg}$ -Reflexion mit beinahe identischem Gitterabstand zuzuordnen.

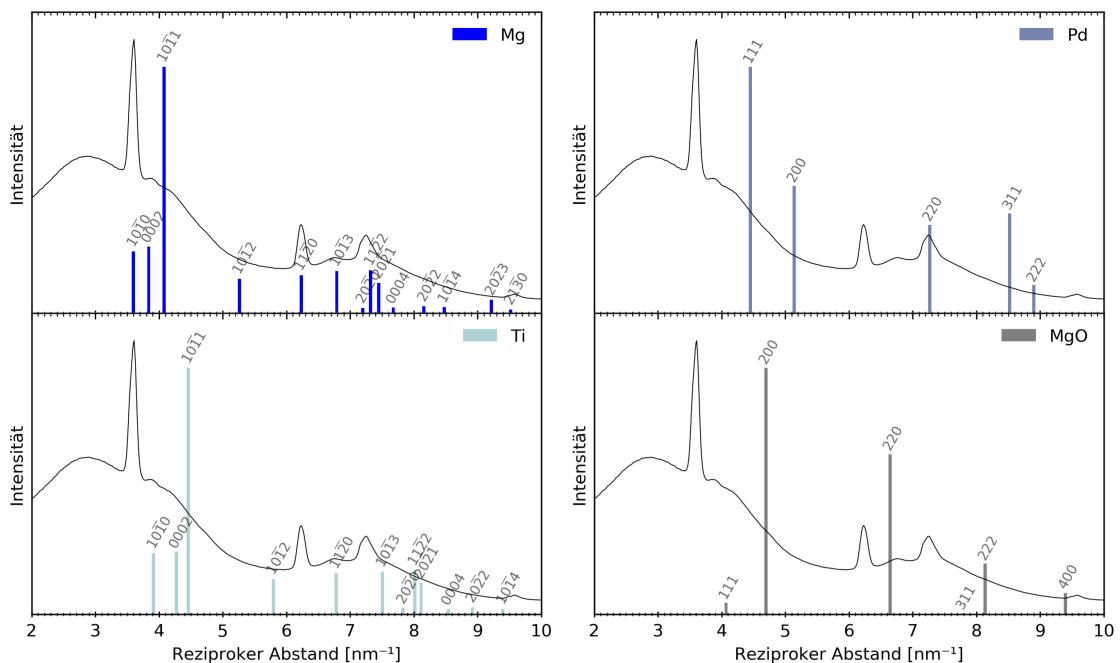


Abb. 6.3: Radial gemitteltes Beugungsbild aus Abb. 6.2 mit simulierten Reflexionen von Mg, Ti, Pd und MgO.

Gleiches gilt für die $1\bar{0}10_{\text{Ti}}$ -Reflexion, die mit der 0002_{Mg} -Reflexion zusammenfällt. Eine Abschätzung der Volumenanteile aller zu erwarteten Phasen (Tab. 6.1) erklärt die Abwesenheit anderer Reflexionen durch deren geringe Volumanteile. Die MgO-, Ti- und Pd-Reflexionen werden von den Mg-Reflexionen und dem amorphen Hintergrund der Si_3N_4 -Membran überstrahlt.

Tab. 6.1: Abschätzung der absoluten Volumina und der Volumenanteile der zum Beugungsbild in Abb. 6.2 beitragenden Phasen. Annahmen für die Berechnung: Ein Beleuchtungsfeld von $1.76 \cdot 10^6 \text{ nm}^2$, eine Schichtdicke von 15 nm der Si_3N_4 -Membran, vier runde NP (wie Abb. 6.1a) im beleuchteten Feld mit 350 nm Durchmesser, einem 5 nm dicken Mg-Gürtel um die 42 nm Mg-Schicht, sowie die Schichtdicken von 5 nm bzw. 3 nm für Ti bzw. Pd.

	Si_3N_4	Mg	Ti	Pd	MgO
Absolutes Volumen [10^6 nm^3]	26,4	16,1	1,9	1,2	0,5
Volumenanteil [%]	57	35	4	3	1

6.1.2. Charakterisierung der Nanopartikel im hydrogenierten Zustand

Durch die katalytische Pd-Schicht können die Mg-NP bei Raumtemperatur, Umgebungsdruck und geringem Wasserstoffpartialdruck hydrogeniert werden.³² Im hydrogenierten Zustand erscheint das Volumen der Partikel im Vergleich zu den NP im aufgedampften Zustand homogener (vergl. hydrogenierte NP in Abb. 6.4 mit Abb. 6.1). Die auffällige Polykristallinität mit polygonförmigen Mg-Körnern ist verschwunden. Daraus folgt, dass sich das β -MgH₂ während der Hydrogenierung der NP durch das Wachstum weniger Keime bildet. Dabei verzehrt die wachsende β -MgH₂-Front die unterschiedlich orientierten Mg-Körner, sodass sich selbst in den größeren Nanopartikeln nur wenige β -MgH₂-Körner bilden. Durch die geringe Anzahl der Körner werden im Unterschied zum aufgedampften Zustand kaum wechselnde Beugungskontraste beobachtet. Stattdessen weisen die NP lamellare Kontraste auf, die diese teilweise oder ganz durchdringen.

Zur Analyse der zugehörigen Defekte wurden die entsprechenden Volumina mittels NBD untersucht. Die Beugungsbilder (Abb. 6.5d-f, j) zeigen anstelle der erwarteten Beugungspunkte nadelförmige Reflexionen. Dies deutet entweder auf zweidimensionale Defekte, z.B. Stapelfehler oder in eine Raumrichtung stark begrenzte Volumina hin, deren reziproke Gitterpunkte in der entsprechenden Richtung stark elongiert sind und eher als Gitterstäbe (vergl. Abschnitt 5.1.2) bezeichnet werden können.²⁷⁶ Die Frequenzanalyse mittels schneller Fourier-Transformation (FFT, Engl. *Fast Fourier Transformation*) der lamellaren Defekte (Abb. 6.4) zeigt typische minimale Lamellenabstände von 2-3 nm. Der kleinste beobachtete Abstand ist ca. 1 nm. Die kontinuierlichen Bänder der verstärkten Ortsfrequenzen werden durch die uneinheitliche Dicke der Lamellen hervorgerufen.

Die anstatt scharfer Beugungspunkte auftretenden nadelförmigen Reflexionen komplizieren die Analyse der NBD-Beugungsbilder erheblich. An

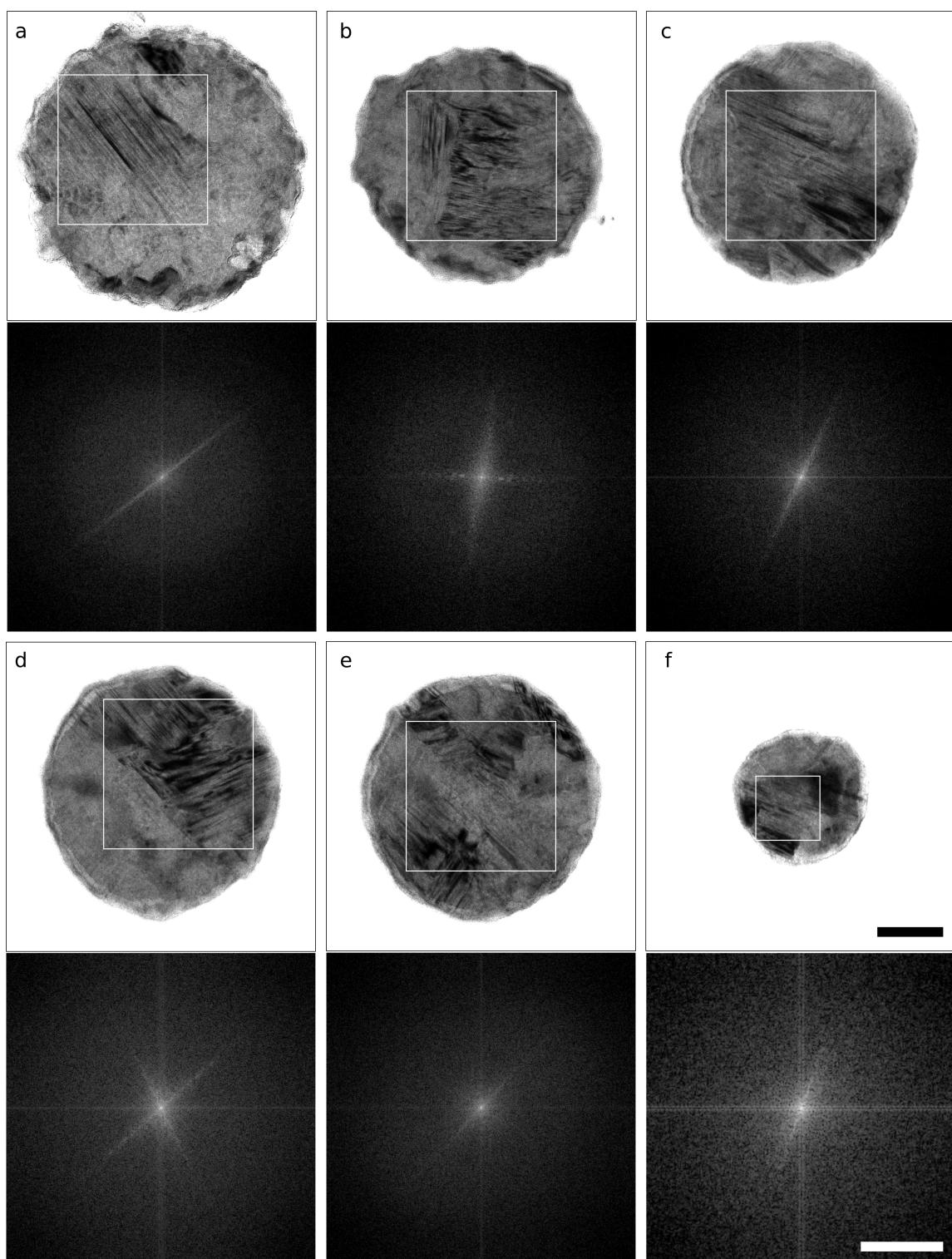


Abb. 6.4: Hydrogenierte NP mit lamellaren Defekten - TEM-Hellfeldaufnahmen mit zugehörigen schnell Fourier-Transformierten (FFT). Die weißen Kästchen zeigen den für die FFT ausgewählten Bereich; Skala Hellfeldbilder 100 nm^{-1} ; Skala FFT $0,5 \text{ nm}^{-1}$. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ (SI) unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

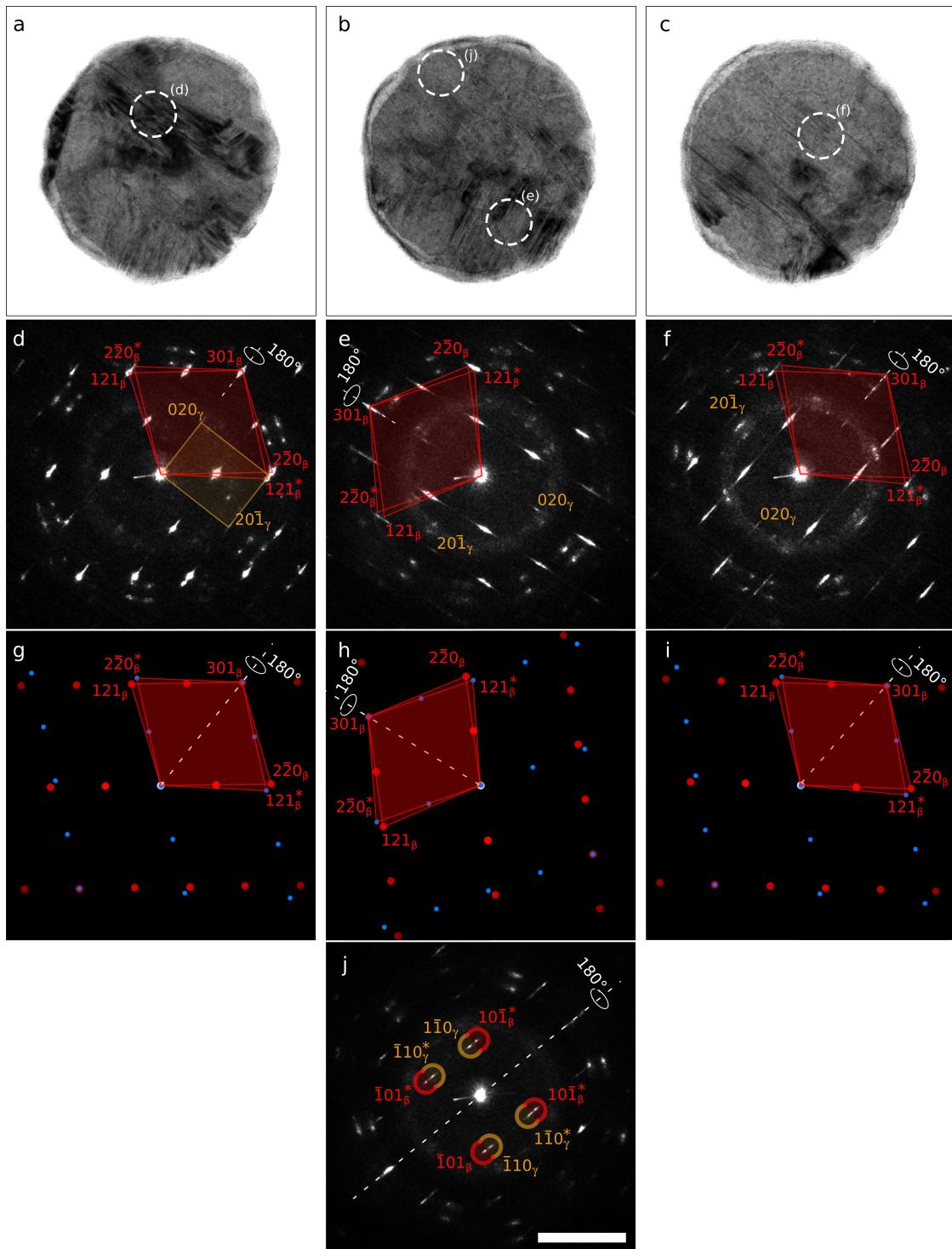


Abb. 6.5: NBD-Analyse der lamellaren Defekte. (a-c) TEM-Helldiffractionsaufnahmen hydrogenierter NP. Gestrichelte Ringe: Strahlposition NBD; zugehörige FFT in Abb. A.3, Anhang; Skala 100 nm. (d-f) NBD-Beugungsbilder von (301)_β-Zwillinge nahe einer [113]_β-Zonenachse. Die für Zwillinge charakteristische 180°-Rotationssymmetrie um die Zwillingsebene ist eingezeichnet. Zusätzlich sind Reflexionen von γ-MgH₂ nahe einer [102]_γ-Zonenachse indiziert. (g-i) Zu d-f simulierte Beugungsbilder von (301)_β-Zwillingen in einer [113]_β-Zonenachse. (j) Weiteres NBD-Beugungsbild mit indizierten Reflexionen unterschiedlicher {101}_β- und {110}_γ-Ebenen mit eingezeichneter 180°-Rotationssymmetrie. Die Zonenachse und weitere Reflexionen konnten nicht bestimmt werden; Skala Beugungsbilder 0,5 nm⁻¹. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

erster Stelle kann die exakte Position der Reflexionen kaum bestimmt werden. Dies liegt sowohl an der Nadelform selbst, als auch an der Physik der Elektronenbeugung (siehe Abschnitt 5.1.2). Durch die elongierte Form der reziproken Gitterstäbe sind große Anregungsfehler möglich, da die Ewaldkugel den reziproken Gitterstab weit ab von der Position des eigentlichen reziproken Gitterpunkts schneiden kann. Somit verändert sich mit zunehmender Abweichung von der Zonenachse die Position der Reflexion auf dem Schirm und kann sich sogar zu mehreren Reflexionen aufspalten, wenn die Ewaldkugel den Gitterstab mehrfach schneidet.²⁷⁶

Experimentell könnte die Abweichung von der Zonenachse durch Kippen der Probe korrigiert werden, sodass ein symmetrisches Beugungsbild erreicht wird. Die hierfür notwendige Zeit steht bei den untersuchten Proben allerdings nicht zur Verfügung, da sich das strahlenempfindliche MgH₂ während des Kippvorgangs im Elektronenstrahl zersetzt und die zu analysierenden Defektstrukturen zerstört werden (siehe Abschnitt 4.1.4). Die fürs Kippen benötigte Zeit wird ebenfalls durch die nadelförmigen Reflexionen erhöht, da sie die Beurteilung der Symmetrie der Beugungsbilder erschweren. Die dadurch entstehenden Ungenauigkeiten verhindern die direkte Indizierung der NBD-Beugungsbilder, da eine eindeutige Identifikation der auftretenden Phasen und Orientierungen nicht ohne weiteres Vorwissen möglich ist.

Um das Vorwissen über die Zusammensetzung der lamellaren Defektstrukturen zu erlangen wurden 58 ihrer NBD-Beugungsbilder durch Mitteln zu einem künstlichen Beugungsbild kombiniert (Abb. 6.6). Sie bestehen aus einem Gemisch aus β - und γ -MgH₂. Die aus den $1\bar{1}0_{\beta}$ - und 121_{β} -Reflexionen bestimmten Gitterparameter der β -Phase sind $a = 0,451$ nm und $c = 0,297$ nm. Die aus den 020_{γ} -, 111_{γ} - und 112_{γ} -Reflexionen bestimmten Gitterparameter der γ -Phase sind $a = 0,456$ nm, $b = 0,543$ nm und $c = 0,484$ nm. Diese stimmen mit einem relativen Fehler von 0 bis 5 % gut mit den Literaturwerten überein (vergl. Abschnitt 4.1.1). Die mit Abstand höchste Intensität wird von der $1\bar{1}0_{\beta}$ -Reflexion erreicht. Alle anderen Reflexionen sind um beinahe eine Größenordnung schwächer. Die Überpräposition einer einzelnen Reflexion wird, genau wie bei den NP im

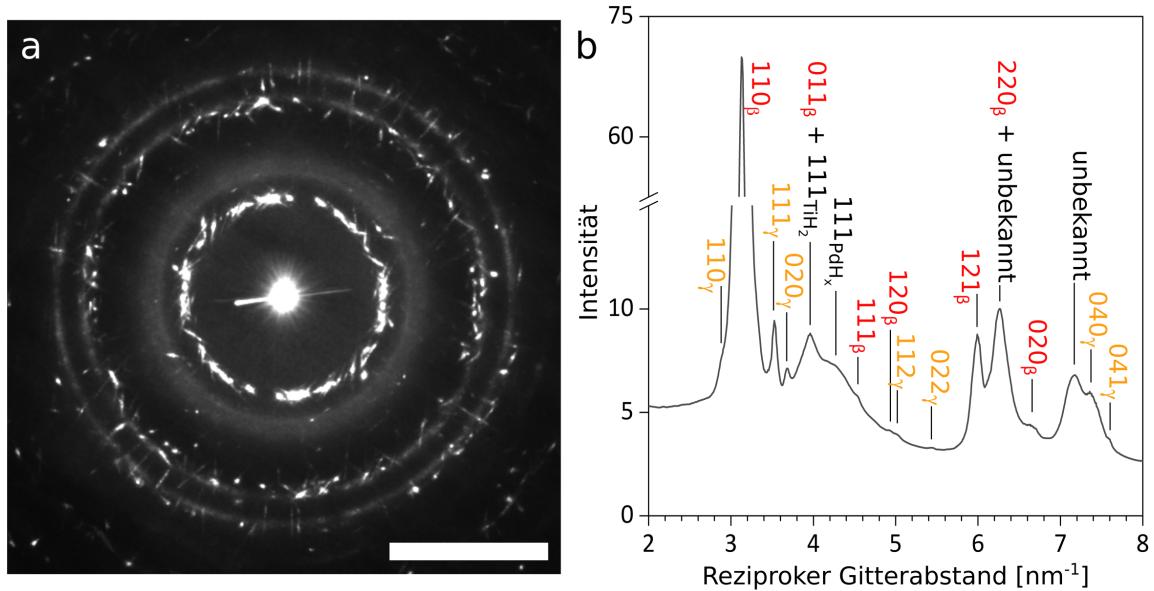


Abb. 6.6: Analyse der Phasenbestandteile der lamellaren Defektstrukturen. (a) Durch Mitteln kombiniertes Beugungsbild aus 58 NBD-Beugungsbildern lamellarer Defektstrukturen. Der helle scharfe Keil durch den Nullstrahl wird durch den sich öffnenden Strahlverschluss verursacht; Skala 5 nm^{-1} . (b) Zugehöriges radial gemitteltes Intensitätsprofil mit indizierten Reflexionen von $\beta\text{-MgH}_2$, $\gamma\text{-MgH}_2$, PdH_x , TiH_2 und einer unbekannten Verbindung. Heller Keil durch Strahlverschluss vom Intensitätsprofil ausgenommen. Beugungsbild und Intensitätsprofil sind nur im interpretierbaren Bereich dargestellt. Darüber ist durch geringe Intensitäten und die Großzahl der möglichen Gitterabstände keine Zuordnung mehr möglich. Für das komplette Beugungsbild und zugehörige simulierte Beugungsbilder siehe Abb. A.1 bzw. Abb. A.2, Anhang. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ unter *Attribution-NonCommercial 4.0 International License*.

aufgedampften Zustand (vergl. Abschnitt 6.1.1), durch eine Textur verursacht. Durch die Orientierungsbeziehung zwischen Mg und $\beta\text{-MgH}_2$ (siehe Abschnitt 4.1.1) bleibt die Textur der Mg-NP während der Hydrogenierung erhalten. Somit sind sowohl die aufgedampften, als auch die hydrogenierten NP texturiert und in ihren Eigenschaften stark anisotrop.

Zusätzlich zu den scharfen, nadelförmigen β - und $\gamma\text{-MgH}_2$ -Reflexionen treten im kombinierten Beugungsbild geschlossene und diffuse Ringe bei $6,25$, $7,19$ und $11,1 \text{ nm}^{-1}$ sowie ein diffuser Hintergrund bei ca. $3,8$ bis $4,5 \text{ nm}^{-1}$ auf. Der diffuse Hintergrund erscheint in den einzelnen NBD-Beugungsbildern (Abb. 6.5d-f) ebenfalls als schwächer und diffuser, aber durchgängiger Hintergrund mit sporadisch auftretenden klareren Braggreflexionen. Dies deutet auf viele, aber nur wenige Nanometer große Körner ohne Vorzugsorientierung hin (vergl. Abschnitt 6.1.1). Die Reflexionen bei größ-

ren reziproken Gitterabständen sind in den einzelnen NBD-Beugungsbildern hingegen etwas schärfer und bilden keine geschlossenen Ringe. Daher gehören diese und der diffuse Hintergrund zwischen 3,8 bis 4,5 nm⁻¹ nicht zur selben Phase.

Im radial gemittelten Intensitätsprofil (Abb. 6.2b) lässt sich innerhalb dieses breiten Hintergrunds ein klares Maximum bei 3,96 nm⁻¹ erkennen. Dieses wird der 111_{TiH₂}-Reflexion von kubischem TiH₂³⁵⁰ zugeordnet. Der daraus bestimmte Gitterparameter ist $a = 0,437$ nm. Der übrige breite Hintergrund entspricht den 111_{PdH_x}-Reflexionen von kubischem PdH_x ($x \leq 1$), dessen Gitterparameter mit der Wasserstoffaufnahme variiert.³⁵¹ Trotz 27 in Betracht gezogener möglicher Strukturen konnten die Reflexionen bei 6,25, 7,19 und 11,1 nm⁻¹ bzw. mit den Gitterabständen 0,160, 0,139 und 0,090 nm keiner Verbindung aus Mg, Ti, Pd, H, C und O zugeordnet werden (siehe Abschnitt A.1, Anhang). Die häufig auftretende hexagonale Symmetrie der Beugungsbilder (z.B. Abb. 6.5 und Abb. A.4, Anhang) lassen auf eine Textur der Verbindung schließen. Diese könnte auch dazu führen, dass Reflexionen mit niedrigeren Gitterabständen nicht auftreten, was die Identifikation der Phase erschwert.

Durch die Kenntnis der unterschiedlichen auftretenden Phasen und Reflexionen konnten die individuellen NBD-Beugungsbilder indiziert werden. Dadurch wurden (301) _{β} -Nanozwillinge als einer ihrer Hauptbestandteile identifiziert (siehe Abb. 6.5d-f). Die Zwillingsbildung ist durch die charakteristische 180°-Rotationssymmetrie der Beugungsbilder um die Normale der Zwillingsebene ersichtlich²⁷⁶, die mit der Ausrichtung der nadelförmigen Reflexionen übereinstimmt. Ebenfalls stimmen die indizierten NBD-Beugungsbilder mit den simulierten Beugungsbildern eines (301) _{β} -Zwillings in der [113] _{β} -Zonenachse überein (Abb. 6.5g-i). In den NBD-Beugungsbildern (301) _{β} lassen sich ebenfalls nadelförmige γ -MgH₂-Reflexionen indizieren. Diese sind parallel zu den β -MgH₂-Reflexionen ausgerichtet. Daraus folgt, dass die lamellaren Defekte aus ähnlich dicken und parallelen β -Nanozwillingen und γ -Nanolamellen bestehen. Da derart geordnete Strukturen nicht zufällig entstehen können und in allen drei indizierten

Beugungsbildern mit $(301)_{\beta}$ -Zwillingen die selben γ -Reflexionen $(020_{\gamma}$ und $20\bar{1}_{\gamma})$ auftreten, muss eine Orientierungsbeziehung zwischen den beiden Phasen vorliegen.

6.1.3. *In situ*-Untersuchung der Dehydrogenierung mittels EELS

Das EEL-Spectrum der dehydrogenierten MgH_2 -NP (Abb. 6.7, rot) wird durch den breiten MgH_2 -Volumenplasmonenpeak bei ca. 15 eV Energieverlust dominiert. Das strahlenempfindliche MgH_2 wird während der EELS-Messung *in situ* durch die hochenergetischen Strahlelektronen dehydrogeniert. Durch die Zersetzung von MgH_2 zu Mg und H_2 verringert sich die Intensität des MgH_2 -Volumenplasmonensignals während der Beleuchtung. Dementsprechend gewinnen das Mg-Volumen- und Mg-Oberflächenplasmonensignal an Intensität. Das Mg-Volumenplasmonensignal besitzt ein scharfes Maximum bei ca. 10,6 eV Energieverlust. Mg-Oberflächenplasmonensignal erstreckt sich hingegen bei vergleichbar niedriger Intensität ab ca. 6.5 eV über einen breiten Energieverlustbereich bis zum Fuß des Mg-Volumenplasmonensignals.

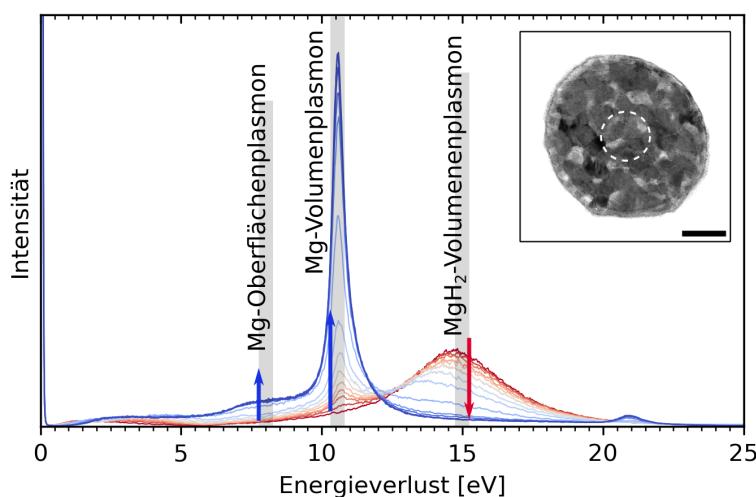


Abb. 6.7: EELS-Zeitserie der radiolytischen Dehydrogenierung eines NP. Durch die Belichtung wird der NP *in situ* vom hydrogenierten (rot) in den dehydrogenierten (blau) Zustand überführt. Relevante Anregungen sind zusammen mit den ESI-Energiefenstern (graue Balken, vergl. Abschnitt 6.1.4) eingezeichnet. Die Pfeile zeigen ihre Intensitätsveränderung während der Dehydrogenierung. Der Si_3N_4 -Hintergrund wurde mittels Richardson-Lucy-Dekonvolution^{279,280} entfernt (siehe Abschnitt 8.2.1); Zeitschritt: 20 s. Inset: Hellfeldaufnahme des dehydrogenierten NPs; Kreis: für die Spektren selektierter Bereich; Skala: 100 nm. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

Prinzipiell kann der Reaktionsumsatz der radiolytischen Dehydrogenierung quantitativ aus den EELS-Signalintensitäten bestimmt werden (siehe Surrey *et al.*¹⁷). Dabei kann aber durch die geringe Ortsauflösung nur chemische und keine Strukturinformationen über die NP gewonnen werden¹⁷². Dieselben Signale können aber auch genutzt werden, um die chemische Information örtlich mittels ESI aufzulösen.¹⁷² So konnten im nächsten Kapitel Kavitäten innerhalb der NP als Ursprung des in anderen Untersuchungen¹⁷ nicht beobachteten starken Mg-Oberflächenplasmonensignals ermittelt werden.

6.1.4. *In situ*-Untersuchung der Dehydrogenierung mittels ESI

Ebenso wie die Strahlenempfindlichkeit von MgH₂ die genauere Analyse der lamellaren Defektstrukturen und eine Bestimmung der Orientierungsbeziehung zwischen der β - und γ -Phase verhindert, kann sie ausgenutzt werden, um die NP *in situ* zu dehydrogenieren. Die spezifischen EELS-Signale von MgH₂, Mg und der Mg-Oberfläche erlauben dabei die örtliche Abbildung der drei Komponenten mittels ESI. So kann die Dehydrogenierung orts- und zeitaufgelöst verfolgt werden. Für die Dehydrogenierungsserie in Abb. 6.8 wurden nacheinander eine Hellfeldaufnahme sowie drei ESI-Aufnahmen bei 10,6, 8,0 und 15,0 eV aufgenommen, um die Struktur der NP, sowie das Mg, die Mg-Oberfläche bzw. das MgH₂ abzubilden (siehe Energiefenster in Abb. 6.7). Diese Abfolge wurde bis zur vollständigen Dehydrogenierung der NP wiederholt. Als Reaktionskoordinate wurde hier die Zeit gewählt, da sie intuitiver greifbarer und in der Kinetik gebräuchlicher als die Elektronendosis ist.

Es wird angemerkt, dass die Signalintensität der ESI-Aufnahmen nicht 1 zu 1 dem Vorkommen der entsprechenden Komponenten entspricht, da sich deren EELS-Signale mit anderen Effekten und Signalen überlagern. So bewirkt die Si₃N₄-Membran ein starkes Hintergrundsignal während der Abbildung des MgH₂-Volumens (siehe Abschnitt A.3, Anhang). Zusätzlich überlagert sich das EELS-Signal mit Beugungskontrasten. Die betreffenden Stellen erscheinen sowohl in der ESI- als auch in der zugehörigen Hellfeldaufnahme dunkel. Trotz dieses Effekts wurden die ESI-Aufnahmen mit Objektivblende durchgeführt, um die Orts- und Energieauflösung zu erhalten (siehe dazu Abschnitt A.2, Anhang).

Der MgO-Gürtel ist in den Hellfeldaufnahmen als ein etwas hellerer Gürtel mit teilweiser dunkler Umrandung um die NP sichtbar. In den ESI-Aufnahmen ist er hingegen bei allen drei Energieverlusten dunkel und wird von hellen Halos umgeben. Dies kann mit dem EELS-Signal von MgO

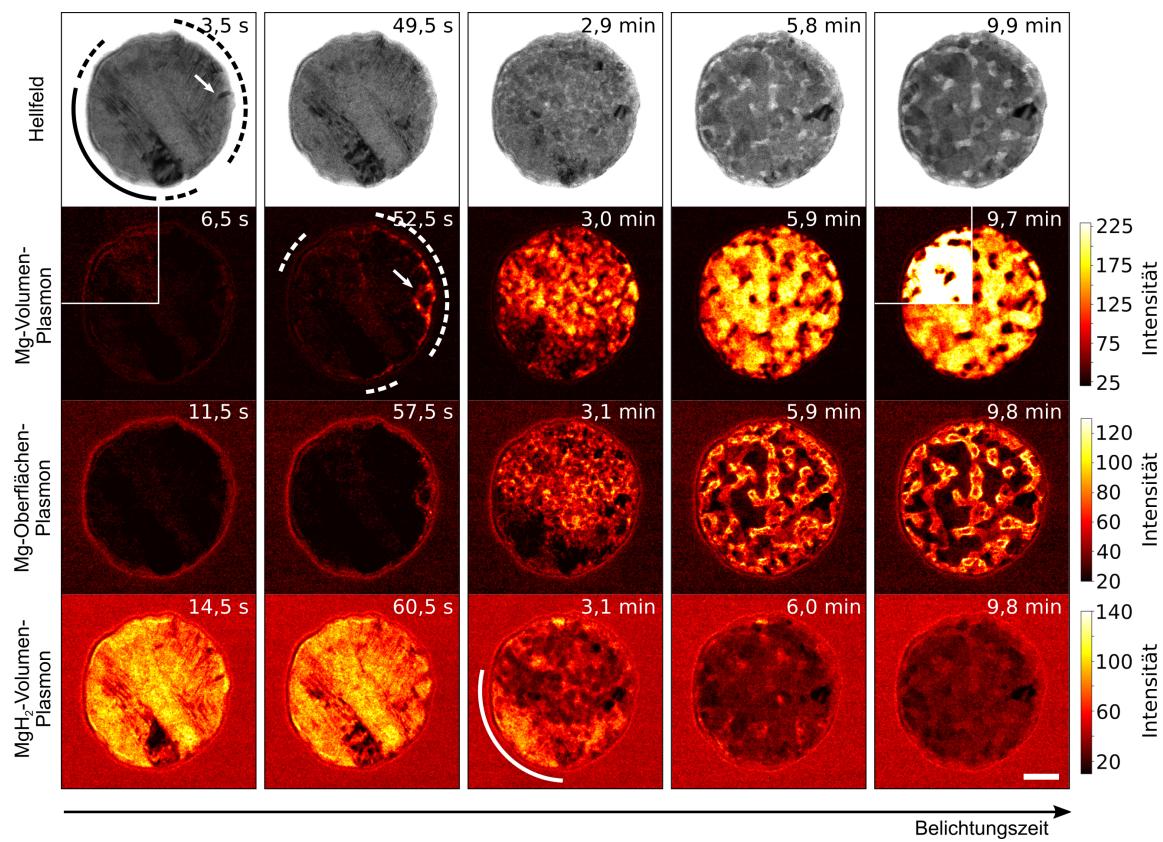


Abb. 6.8: ESI-Serie der *In situ*-Dehydrogenierung eines MgH_2 -NP. Die Serie enthält Hellfeldaufnahmen (obere Reihe), sowie ESI-Aufnahmen der Mg-Volumen- (zweite Reihe), Mg-Oberflächen- (dritte Reihe) und MgH_2 -Volumenplasmonensignale (untere Reihe). Die kumulativen Belichtungszeiten sind für jedes Bild angegeben. Die Bandbreite ist für jedes Signal individuell angepasst um die bestmögliche Sichtbarkeit der entsprechenden Komponente zu erreichen. Der Einsatz in den Mg-Volumenplasmonenbildern zeigt dieselbe Signalbandbreite wie die Mg-Oberflächenplasmonbilder. Der weiße Pfeil (Korngrenzen) und die gestrichelten Bögen (lamellare Defektstrukturen) markieren schnell dehydrogenierende Bereiche. Der durchgängige Bogen markiert einen langsam dehydrogenierenden Bereich; Skala 100 nm. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

erklärt werden (siehe Abschnitt A.3, Anhang). In den zur Abbildung verwendeten Energiefenstern zeigt MgO vor allem Oberflächenanregungen. Daher erscheint das Volumen des MgO -Gürtels dunkel und dessen Oberfläche hell. Der MgO -Gürtel bleibt während der Dehydrogenierung unverändert.

Im hydrogenierten Zustand (Abb. 6.8, erste Spalte) sind in der Hellfeldaufnahme die lamellaren Kontraste der β -Nanozwillinge und γ -Nanolamellen sichtbar. Die ESI-Aufnahmen zeigen innerhalb der NP keine nennenswerten Mg-Volumen- und Mg-Oberflächenplasmonensignale. Dafür ein starkes MgH_2 -Volumenplasmonensignal, das an einigen Stellen durch den Beu-

gungskontrast durchbrochen wird. Im dehydrogenierten Zustand (Abb. 6.8, rechte Spalte) ist das MgH₂-Volumenplasmonensignal verschwunden und wurde vom starken Mg-Volumenplasmonensignal abgelöst. Dieses Signal ist nicht homogen über den Partikel verteilt, sondern zeigt Bereiche von großer, mittlerer und geringer Intensität. Der Vergleich mit der Hellfeldaufnahme zeigt, dass diese Bereiche nicht mit Bereichen mit starkem Beugungskontrast übereinstimmen. Stattdessen erscheinen diese dort ebenfalls hell, was für das Fehlen von Material spricht. Deckungsgleich besteht ein starkes Mg-Oberflächensignal. Das Fehlen von Mg und das Vorhandensein von Mg-Oberflächen innerhalb des NP lässt auf Kavitäten schließen, die sich während der Dehydrogenierung gebildet haben und die NP ganz oder Teilweise in z-Richtung durchziehen. Die Entstehung der Kavitäten lässt sich sehr gut anhand des Mg-Oberflächenplasmonsignals verfolgen. Sie bilden sich bereits bei der Erzeugung von kleinen Mg-Volumina und nehmen ihren Anfang als kleine Risse (Abb. 6.8, zweite Spalte). Diese facettieren und kompaktieren rasch, um Oberflächenenergie abzubauen. Dadurch bildet sich mit fortschreitender Dehydrogenierung ein zunächst feines Netzwerk aus Kavitäten (Abb. 6.8, dritte Spalte), das mittels Mg-Diffusion zu einem immer größeren Netzwerk reift. Die Reifung des Netzwerks setzt sich auch nach vollständiger Dehydrogenierung ohne weitere Belichtung fort. Außerdem treten ähnliche Kavitäten nach der Dehydrogenierung mittels Sauerstoffs bei ca. 80 °C auf. Dies schließt Strahlenschaden als Ursache für die Kavitätenbildung aus (siehe Abschnitt A.4, Anhang).

Durch die erhöhte Diffusion bei 80 °C und die unterschiedlichen Dehydrogenierungsmechanismen¹⁷² bilden sind in den an der Luft dehydrogenierten NP deutlich größere Kavitäten mit besser sichtbarer Facettierung. Ihre ESI-Aufnahmen (Abb. A.5l,m, Anhang) zeigen, dass sich das breite Mg-Oberflächenplasmonensignal aus mindestens zwei Oberflächenmoden zusammensetzt. Eine Mode wird vor allem an den Flächen der Kavitäten angeregt. Diese entspricht mit ca. 7,4 eV Energieverlust Ritchi's Oberflächenplasmon mit $\hbar\omega_{Oberfläche} \approx \hbar\omega_{Volumen}/\sqrt{2}$.³⁵² Die zweite Mode wird am stärksten bei etwas höheren Energieverlusten von ca. 8,8 eV und primär

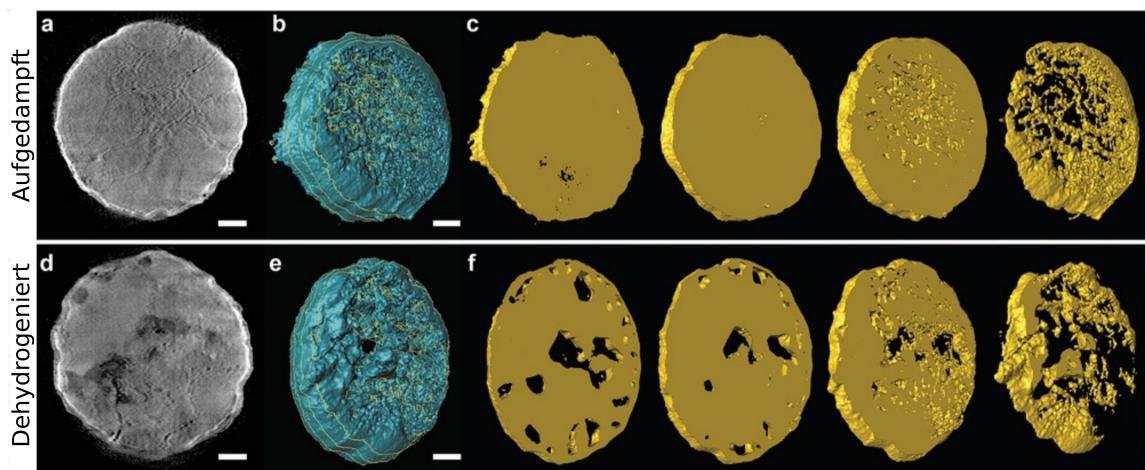


Abb. 6.9: Elektronentomographische 3D-Rekonstruktion der NP im aufgedampften (oben) und dehydrogenierten (unten) Zustand. (a,d) Schnitt oben durch die Rekonstruktion des NP. (d,e) Volumendarstellung der Rekonstruktionen mit in (c,f) dargestellten Schnitten; Skala: 50 nm. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

an den Kanten der Kavitäten angeregt. Auf diese Mode wurden keine Hinweise in der Literatur gefunden. Das Energiefenster zur Abbildung der Mg-Oberfläche wurde im Überlapp beider Moden gesetzt, sodass beide Bestandteile abgebildet werden können.

Die elektronentomographische Volumenrekonstruktion der dehydrogenierten NP (Abb. 6.9) zeigt, dass sich diese Kavitäten vorzugsweise an der Grenzfläche zum MgO-Gürtel und dem Substrat bzw. dem vakuum- und strahlstabilen^{12,353} TiH₂ bilden. Die Kavitäten bilden sich ebenfalls in den kleinsten untersuchten NP von ca. 100 nm Durchmesser. Hier ist ebenfalls die vorzugsweise Bildung am Substrat, aber nicht am MgO-Gürtel erkennbar (siehe Abb. A.6).

Die radiolytische Dehydrogenierung der NP beginnt an den Korngrenzen (Abb. 6.8, weißer Pfeil), die sich in diesem Partikel anhand von wechselndem Beugungskontrast zwischen den benachbarten Körnern erkennen lassen. Eine weitere Möglichkeit, Konrgrenzen in den hydrogenierten NP zu erkennen, sind scharfe Begrenzungen der Zwillinge, da ihre Bildung auf den Matrixkristall begrenzt ist.³⁵⁴ Den Korngrenzen folgen die Kanten des NP. Diese dehydrogenieren dort am schnellsten, wo die lamellaren Defektstrukturen aus β -Nanozwillingen und γ -Nanolamellen vorliegen (Abb. 6.8, gestrichelte

Linien). Die Dehydrogenierung wird auch innerhalb des Volumens der NP durch die lamellaren Defektstrukturen beschleunigt: Dort wo keine lamellaren Kontraste sichtbar sind, besteht das MgH₂-Volumenplasmonensignal länger und die Mg-Oberflächen- und Mg-Volumenplasmonensignale treten verzögert auf (Abb. 6.8, durchgängige Linie).

6.1.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Strukturanalysen der NP im aufgedampften, hydroge- nierten und dehydrogenierten Zustand sind in Abb. 6.9 zusammengefasst. Im aufgedampften Zustand (Abb. 6.9, links) besteht die Mg-Schicht der NP aus typischerweise 40 bis 90 nm großen Körnern. Mittels Elektronen- beugung wurde eine klare Textur der NP festgestellt, wobei die Körner vorzugsweise mit der $[0\ 0\ 0\ 1]_{\text{Mg}}$ -Richtung parallel zur Membrannormalen ausgerichtet sind. Eine Vorzugsorientierung innerhalb der Probenebene besteht nicht. Körner, die von dieser Vorzugsorientierung abweichen, sind nur wenige Nanometer groß. Reflexionen der anderen, aus der Zusam- mensetzung der NP erwarteter Bestandteile Pd, Ti und MgO, wurden in den Beugungsbildern nicht beobachtet.

Im aufgedampften Zustand (siehe Abb. 6.9, Mitte) wurden die NP mittels konventioneller Hellfeldabbildung, EELS, ESI und NBD untersucht. Die NP bestehen hauptsächlich aus dem thermodynamisch stabilen rutilem $\beta\text{-MgH}_2$. Große Teile der NP sind von lamellaren Defektstrukturen durchzogen. Die- se wurden mittels NBD als eine Mischung aus $(3\ 0\ 1)_{\beta}$ -Nanozwillingen und Nanolamellen der metastabilen Hochdruckphase $\gamma\text{-MgH}_2$ mit $\alpha\text{-PbO}_2$ - Kristallstruktur identifiziert. Dazu wurden zunächst 58 NBD-Beugungsbilder der Defektstrukturen gemittelt, sodass deren Phasenbestandteile zuver- lässig bestimmt werden konnten. Neben den beiden MgH_2 -Phasen traten Reflexionen von PdH_x , TiH_2 und einer nicht identifizierbaren Verbindung auf. Alle diese Verbindungen liegen nanokristallin vor.

In dem kombinierten Beugungsbild wurde eine starke Überpräposition der $1\ 1\ 0_{\beta}$ -Reflexion festgestellt. Dies lässt auf eine Texturierung der NP auch im hydrogenierten Zustand schließen.

Durch die bekannte Zusammensetzung der Beugungsbilder konnten ein- zelne NBD-Beugungsbilder als $(3\ 0\ 1)_{\beta}$ -Zwillinge mit parallelen γ -Lamellen bestimmt werden. Dies war zuvor nicht möglich, da die geringe Dicke der La-

mellen zu stark elongierten Reflexionen führt und eine exakte Lokalisierung der Reflexionen verhindert. Mittels Fourieranalyse wurden typische Lamendicken von 2 bis 3 nm bestimmt. Die minimale beobachtete Dicken betrug 1 nm. Da derart geordnete Strukturen nicht zufällig gebildet werden, weisen die parallelen β -Zwillinge und γ -Lamellen nicht nur auf eine Orientierungsbeziehung zwischen den beiden Phasen hin, sondern auch auf eine Schlüsselrolle der $(301)_{\beta}$ -Zwillinge für die Stabilisierung der γ -Lamellen. Die Orientierungsbeziehung ist evident, da in mehreren mit $(301)_{\beta}$ -Zwillingen und $[11\bar{3}]_{\beta}$ -Zonenachse indizierten NBD-Beugungsbildern dieselben γ -MgH₂-Reflexionen beobachtet wurden. Diese besitzen immer dieselbe Orientierung zu den β -Zwillingen. Dennoch konnte die Orientierungsbeziehung zwischen beiden Phasen wegen der Strahlenempfindlichkeit der Defektstrukturen, den stark elongierten Reflexionen und den damit verbundenen Unsicherheiten und dynamischen Effekten nicht bestimmt werden.

Die *in situ* Dehydrogenierung der NP wurde mittels der EELS-Signale der NP-Komponenten verfolgt. Dabei fielen nicht nur der Verlust des MgH₂-Volumenplasmonensignals und der Anstieg des Mg-Volumenplasmonensignals auf. Gleichzeitig wurde ein starker Anstieg des Mg-Oberflächenplasmonensignals beobachtet. Mittels ESI, bei dem das EELS-Signal einer Komponente zu deren Abbildung genutzt wird, konnte gezeigt werden, dass der Anstieg des Mg-Oberflächenplasmonensignals von Kavitäten innerhalb der NP verursacht wurde. Diese bilden sich mittels Mg-Diffusion dynamisch während der Dehydrogenierung.

Mit den ersten Mg-Volumina bilden sich kleine Risse, die dann mittels Mg-Diffusion schnell facettieren und kompaktieren, um Oberflächenenergie abzubauen. Dementsprechend bildet sich noch während der Dehydrogenierung ein zunächst feines Netzwerk aus Kavitäten, das dann zu einem immer größerem Netzwerk reift (siehe Abb. 6.9, rechts). Die Reifung setzt sich auch ohne weitere Belichtung fort. Außerdem wurden ähnliche Kavitäten in an der Luft dehydrogenierten NP beobachtet. Somit konnte Strahlenschaden als Ursache für deren Bildung ausgeschlossen werden. In den elektronentomographischen 3D-Rekonstruktionen der dehydrogenierten

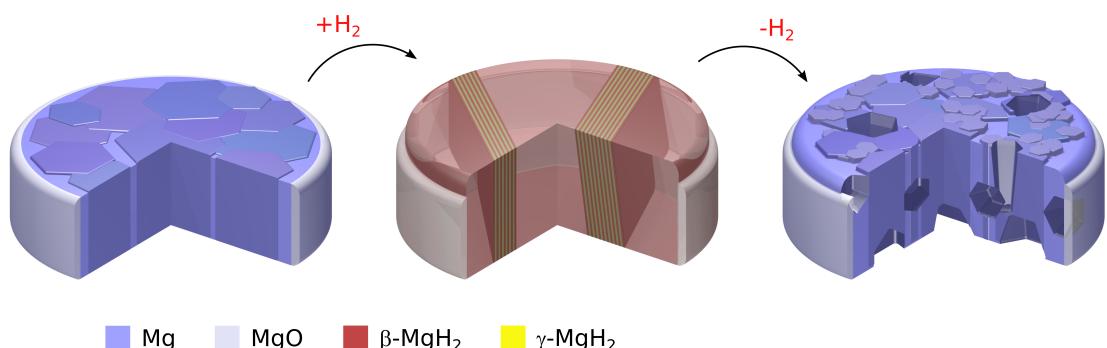


Abb. 6.10: Strukturmerkmale der NP im aufgedampften (links), hydrogenierten (mitte) und dehydrogenierten (rechts) Zustand. Die NP zeigen im aufgedampften Zustand Mg-Körper mit einer Größe von ca. 40-90 nm und einer Textur mit der $[0\ 0\ 0\ 1]_{\text{Mg}}$ -Richtung parallel zur Probennormalen. Im hydrogenierten Zustand zeigen die NP große MgH₂-Körper, die von parallelen $(3\ 0\ 1)_{\beta\text{-MgH}_2}$ -Nanozwillingen und $\gamma\text{-MgH}_2$ -Nanolamellen durchzogen sind. Durch den MgO-Gürtel findet lediglich eine eindimensionale Ausdehnung in normaler Richtung statt. Durch die Orientierungsbeziehung zwischen Mg und $\beta\text{-MgH}_2$ bleiben die NP texturiert. Im dehydrogenierten Zustand bilden sich mittels Mg-Diffusion Kavitäten, die die NP ganz, oder zum Teil in normaler Richtung durchdringen. Die Kavitäten bilden sich vor allem an der Grenzfläche zum Substrat und zum MgO-Gürtel. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

Partikel wurde eine Häufung der Kavitäten an der Grenzfläche zum Substrat / der unteren TiH₂-Schicht, sowie an dem MgO-Gürtel festgestellt. Bei kleineren NP wurde die Häufung der Kavitäten am MgO-Gürtel nicht beobachtet.

Mittels ESI wurden zwei unterschiedliche Moden des Mg-Oberflächenplasmonensignal beobachtet. Eine Mode wird bei ca. 7.4 eV stärker an den Flächen, eine andere bei ca. 8.8 eV stärker an den Kanten der Kavitäten angeregt.

Durch die *in situ* ESI-Untersuchung wurden ebenfalls Einblicke in die Dehydrogenierungsdynamik der NP erlangt. Die lamellaren Defektstrukturen aus $(3\ 0\ 1)_{\beta}$ -Nanozwillingen und γ -Nanolamellen beschleunigen die Dehydrogenierung sowohl an den Kanten als auch im Volumen der NP. Die Dehydrogenierungsgeschwindigkeit der entsprechenden Kanten wird nur von Korngrenzen übertroffen.

6.1.6. Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der TEM-Untersuchung der durch Elektronenstrahlolithographie hergestellten Mg-NP im aufgedampften, hydrogenierten und dehydrogenierten Zustand diskutiert. Das besondere Augenmerk liegt dabei auf dem Zusammenspiel des Partikelaufbaus mit den lamellaren Defektstrukturen aus β -Nanozwillingen und γ -Nanolamellen sowie den Dynamiken der Dehydrogenierung aus den *in situ* Untersuchungen.

Während der *in situ* Untersuchungen der radiolytischen Dehydrogenierung wurde Kavitätenbildung mittels Mg-Diffusion als primärer Degradationsmechanismus der NP identifiziert (siehe Abb. 6.8). Strahlenschaden konnte als Ursache für deren Bildung ausgeschlossen werden. Die Kavitäten bilden sich durch die beschränkte Volumenschrumpfung während der Dehydrogenierung. Die Schrumpfung und Ausdehnung der NP wird nicht durch das Substrat, sondern den MgO-Gürtel beschränkt. Die Ti-Pufferschichten entkoppeln die NP mechanisch vom Substrat und der katalytischen Pd-Schicht.^{27,355} Ähnliche Kavitäten wurden nach der Dehydrogenierung von Mg_2MiH_4 -NP mit MgO-Mantel³⁵⁶ und dünnen MgH_2 -Schichten³⁵⁷ beobachtet. Im letzten Fall bildeten sie sich ebenfalls vorzugsweise an der Grenzfläche zum Substrat. Als Mechanismus für deren Bildung wurde der Abbau von mechanischer Spannung durch plastische Verformung vorgeschlagen.³⁵⁸ Die Ergebnisse der vorliegenden *in situ* Untersuchung zeigen allerdings klar einen diffusionsbasierten Prozess mit dem Abbau von Oberflächenenergie als Triebkraft. Aus demselben Grund bilden sich die Kavitäten vorzugsweise an der Partikelunterseite. Dadurch wird Oberflächenenergie mit dem Substrat bzw. dem strahl- und vakuumstabilen TiH_2 abgebaut. Die für Raumtemperatur bemerkenswert schnelle Diffusion wird vermutlich durch während der Dehydrogenierung gebildete Defekte beschleunigt.

Vor der Dehydrogenierung konnten in mehreren NP $(3\bar{0}1)_{\beta}$ -Zwillinge als ein Hauptbestandteil der lamellaren Defektstrukturen identifiziert werden (siehe Abb. 6.5). Sowohl die $(3\bar{0}1)_{\text{Rutil}}$ -, als auch die $(101)_{\text{Rutil}}$ -Ebenen zählen zu den stabilen Zwillingsebenen des rutilen Kristallsystems.³⁵⁹ Bisher wurden lediglich $(101)_{\beta}$ -Zwillinge in hydrogenierten, freistehenden dünnen Mg-Filmen¹⁷¹, sowie als Verformungszwillinge in kugelgemahlenen MgH₂-NP¹⁷² beobachtet. Da durch die Strahlenempfindlichkeit von MgH₂ in Verbindung mit der Komplexität der NBD-Beugungsbilder keine komplette Beugungsanalyse der lamellaren Defektstrukturen mit Verkippen der NP möglich war, konnte ein Großteil der NBD-Beugungsbilder nicht indiziert werden (siehe Beispiele in Abb. A.4, Anhang). Daher kann das Vorkommen von $(101)_{\beta}$ -Zwillingen nicht ausgeschlossen werden.

Die drei indizierten NBD-Beugungsbilder mit $(3\bar{0}1)_{\beta}$ -Zwillingen nahe der $[11\bar{3}]_{\beta}$ -Zonenachse in Abb. 6.5d-f zeigen alle dieselben γ -Reflexionen mit derselben relativen Orientierung zu den β -Reflexionen. Somit ist eine Orientierungsbeziehung zwischen beiden Phasen evident. Dabei ist die $(020)_{\gamma}$ -Reflexion immer in Richtung der $(\bar{3}01)_{\beta}$ -Reflexion und damit parallel zur Zwillingsebene ausgerichtet. Zusammen mit den beiden Zonenachsen würde sich somit die Orientierungsbeziehung $(3\bar{0}1)_{\beta}/(010)_{\gamma}$, $[11\bar{3}]_{\beta}/[102]_{\gamma}$ ergeben. Diese scheinbare Orientierungsbeziehung muss allerdings kritisch betrachtet werden. Durch die nadelförmigen Reflexionen kann die Fehlorientierung zur idealen Zonenachse kaum eingeschätzt werden, da die Symmetrie der Beugungsbilder nur schwer zu beurteilen ist. Darüber hinaus ist durch die starke Verlängerung der Gitterstäbe im reziproken Raum (vergl. Abschnitt 6.1.2 und Abschnitt 5.1.2) generell mit einem großen Anregungsfehler zu rechnen. Dadurch sind größere Abweichungen von der Zonenachse möglich und es können Reflexionen angeregt werden, die bei größeren Kristallen mit gleicher Orientierung nicht im Beugungsbild sichtbar wären. Dies reduziert die Verlässlichkeit der beobachteten Orientierungsbeziehung, da die beobachteten parallelen Reflexionen und Zonenachsen nicht zu exakt parallelen Ebenen und Richtungen gehören müssen.

Um die Orientierungsbeziehung exakt zu bestimmen, ist eine Untersuchung der Nanolamellen mittels hochauflösender TEM bei kryogenen Temperaturen notwendig. Bei kryogenen Temperaturen ist das strahlenempfindliche MgH₂ deutlich länger stabil und eine höhere Strahlendosis ist nötig, um es zu zersetzen.³⁶⁰ Damit stünde mehr Zeit für die Ausrichtung der Probe entlang der Zonenachse zur Verfügung. Zusätzlich kann die dafür benötigte Dosis durch eine höhere Beschleunigungsspannung¹⁷ sowie eine Laue-Ring basierte Zonenachsenausrichtung³⁶¹ drastisch reduziert werden.

So wie für die Zwillingsebenen Parallelen zwischen β -MgH₂ und rutilem TiO₂ gezogen werden können^{172,359}, kann dies auch bei der Hochdruckphase und deren Stabilisierung getan werden. MgH₂ und TiO₂ teilen sich nicht nur die rutile Kristallstruktur, sondern auch dieselbe polymorphe Hochdruckphase mit α -PbO₂-Kristallstruktur. Meng *et al.*³⁶² beobachteten die Bildung von ähnlichen Strukturen unter hohem Druck in tiefen Gesteinsschichten: Rutil-Zwillinge mit parallelen Nanolamellen der Hochdruckphase. Dabei nukleiert die Hochdruckphase an den (101)_{Rutil}-Zwillingen. Die von Meng *et al.* bestimmte Orientierungsbeziehung ist (011)_{Rutil} // (001) _{α -PbO₂}, [100]_{Rutil} // [100] _{α -PbO₂}. Der zugrundeliegende Mechanismus ist, dass die (101)_{Rutil}-Zwillinge einen Grundbaustein der α -PbO₂-Elementarzelle enthalten.³⁶³ Allerdings konnte diese Orientierungsbeziehung wegen der bereits genannten Hindernisse bei der Beugungsanalyse weder bestätigt, noch ausgeschlossen werden. Dennoch legt dieselbe Beobachtung von parallelen Zwillings- und γ -Lamellen zumindest einen ähnlichen Mechanismus nahe.

Diese Annahme wird durch das Beugungsbild in Abbildung Abb. 6.5j untermauert. Dort treten unterschiedliche 101 _{β} - und 110 _{γ} -Reflexionen auf. Prinzipiell könnte diese Konstellation von 110 _{γ} - und 110 _{γ} -Reflexionen zu einer [001] _{γ} -Zonenachse gehören. Allerdings stimmt der gemessene Winkel zwischen den Reflexionen mit ca. 56° bzw. 124° nicht mit den erwarteten Winkeln von ca. 79° bzw. 101° überein. Ebenso verhält es sich mit den β -Reflexionen, der [010] _{β} -Zonenachse und den gemessenen und erwarteten Winkeln von 72° bzw. 108° und 67° bzw. 113°. Somit können die beobachteten Reflexionen nicht zur selben Zonenachse und damit auch nicht

zum gleich orientierten oder selben Kristall gehören. Ebenso wie bei den Beugungsbildern der $(301)_{\beta}$ -Zwillinge zeigen diese Reflexionen stattdessen ebenfalls eine 180° -Rotationssymmetrie um die Zwillingsebene bzw. die Nadelrichtung. Dies legt ebenfalls eine Zwillingsbildung innerhalb der γ -Phase nahe. Allerdings konnten in der Literatur keine dokumentierten Zwillinge in Kristallen des α -PbO₂-Typs gefunden werden. Daher wird diese 180° -Rotationssymmetrie der γ -Phase eher durch die Orientierungsbeziehung zwischen ihr und den β -Zwillingen hervorgerufen.

Ein Zwillingszweig lässt sich unterteilen in Matrixkristall mit ursprünglicher Orientierung, Zwillingsebene sowie Zwillingskristall mit „umgeklapptem“ Gitter.³⁵⁴ Matrix und Zwillingszweig lassen sich durch 180° -Rotation um die Zwillingsebene* ineinander überführen. Nukleiert die γ -Lamelle an der Zwillingsebene, besitzt sie eine feste Orientierung zu dem Matrix- und Zwillingskristall. An der nächsten Zwillingsgrenze liegen Zwillings- und Matrixkristall wiederum 180° zueinander gedreht vor. Nukleiert hier eine weitere γ -Lamelle, weist diese durch die feste Orientierungsbeziehung zu Zwillings- und Matrixkristall ebenfalls eine 180° -Rotationssymmetrie zur ersten γ -Lamelle auf, ohne dass ein tatsächlicher γ -Zwillingszweig vorliegt. Diese Beobachtung ist allerdings nur ein weiteres Indiz für den zuvor beschriebenen Mechanismus zur Bildung der parallelen β -Zwillinge und γ -Nanolamellen und muss durch weitere Untersuchungen validiert werden (s.o.).

Während der *in situ* ESI-Untersuchung (siehe Abschnitt 6.1.4) wurde die höchste radiolytische Dehydrogenierungsgeschwindigkeit an Korngrenzen beobachtet, dicht gefolgt von Partikelkanten und dem Partikelvolumen mit γ -Nanozwillingen und β -Nanolamellen. Die schnelle Dehydrogenierung der MgH₂-Korngrenzen lässt sich durch deren Rolle als Wasserstoffdiffusionspfade und Keimbildner für das gebildete Mg erklären. Diese beiden Einflussfaktoren sind zwar wichtig, um die Dehydrogenierung der NP zu verbessern, beeinflussen aber nur deren Kinetik.^{4,14,24} Eine thermodynamische Destabilisierung von MgH₂, die zur Verringerung der Dehydrogenierungstemperatur

*Äquivalente Symmetrieroberation zu einer Spiegelung um die Zwillingsebene, allerdings ist „ 180° -Rotationssymmetrie“ in der Beugungsanalyse von Zwillingen gebräuchlich.²⁷⁶

führen würde, findet nicht statt. Aus theoretischen Berechnungen wird eine signifikante thermodynamische Destabilisierung erst ab einer Clustergröße von ca. 10 Mg-Atomen und darunter vorhergesagt.^{9,135}

Dasselbe gilt für die β -Zwillinge, auch wenn deren minimale beobachteten Lamellenabstände von ca. 1 nm mit der Clustergröße, ab der eine thermodynamische Destabilisierung erwartet wird, übereinstimmt. Die Destabilisierung ist für individuelle Cluster – und damit hoher Oberflächenenergie – berechnet. Da es sich bei Zwillingsgrenzen um spezielle Korngrenzen mit geringer Flächenenergie³⁵⁴ handelt, ist deren Beitrag zur Destabilisierung als deutlich geringer einzuschätzen. Dies wurde für $(101)_\beta$ -Zwillinge mittels DFT-Berechnungen gezeigt.¹⁷² Dennoch dürften die Zwillings- und auch die Phasengrenzen zwischen den β - und γ -Lamellen als Wasserstoffdiffusionspfade einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der Dehydrogenierungskinetik in den untersuchten NP leisten.^{167,172} Korngrenzendiffusion besitzt aufgrund der größeren Unordnung zwar eine geringere Aktivierungsenergie³⁶⁴ als die Zwillingsgrenzen, ist aber aufgrund der beobachteten großen $\gamma\text{-MgH}_2$ -Körner selten. Die Zwillings- und γ -Nanolamellen durchziehen hingegen große Teile der NP und erreichen durch die geringen Lamellendicken eine hohe Defektdichte.

Die höhere beobachtete Dehydrogenierungsgeschwindigkeit im Volumen und an Kanten wird hier aber nicht alleine auf die Rolle der Zwillings- und Phasengrenzen als Wasserstoffdiffusionspfade¹⁶⁷ und Mg-Keimbildner zurückgeführt. Einen weitaus größeren Effekt hat das $\gamma\text{-MgH}_2$ selbst. $\gamma\text{-MgH}_2$ verfügt im Vergleich zu $\beta\text{-MgH}_2$ über eine schnellere Wasserstoffdiffusion. Außerdem ist die metastabile γ -Phase thermodynamisch weniger stabil und dehydrogeniert somit bei geringeren Temperaturen bzw. höheren Wasserstoffdrücken. Zusätzlich katalysiert es die Zersetzung des umliegenden $\beta\text{-MgH}_2$. Diese Effekte sind ausführlicher in Abschnitt 4.1.3 zusammengefasst. Daher wird die Stabilisierung von $\gamma\text{-MgH}_2$ als einer der zentralen Aspekte einer zukünftigen Strategie zur Entwicklung von neuen Mg basierten Materialien zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff angesehen.^{25,162,163}

In vorangegangenen Untersuchungen zur Dehydrogenierung von β/γ -Phasengemischen wurde das metastabile $\gamma\text{-MgH}_2$ durch starke plastische Verformung von $\beta\text{-MgH}_2$, z.B. mittels Kugelmahlen^{164,165} oder Hochdrucktorsion¹⁵, hergestellt. Auch wenn so teilweise hohe $\gamma\text{-MgH}_2$ Anteile erreicht werden können, sind diese Verfahren in der Praxis nicht für Materialien zur Wasserstoffspeicherung oder dynamische Plasmonik anwendbar. Lediglich in elektrochemisch synthetisierten Mg-NP¹⁶² konnte $\gamma\text{-MgH}_2$ zwar direkt während der Hydrogenierung gebildet, aber nicht über wiederholtes Rehydrogenieren unterhalten werden. Des Weiteren kann über dessen Bildungsmechanismus bisher nur spekuliert werden. Der im Folgenden vorgeschlagene Mechanismus erlaubt die Erzeugung eines nanostrukturierten β/γ -Phasengemisches direkt während der Hydrogenierung. Dabei wird die inhärente Volumenausdehnung zur Erzeugung von mechanischen Spannungen ausgenutzt.

Der maßgebliche Einfluss mechanischer Spannungen auf die sich während der Hydrogenierung bildenden Defektstrukturen wurde kürzlich von Hamm *et al.*³⁶⁵ (Details in Abschnitt 4.1.4) in einer *in situ* TEM-Untersuchung hervorgehoben. Darin wurde die Hydrogenierung einer dünnen Mg-Schichten auf Si-Substrat untersucht. Aufgrund der Volumenvergrößerung befindet sich das frisch gebildete MgH_2 unter Druckspannung. Das die MgH_2 -Front umgebene Mg befindet sich hingegen unter Zugspannung. Diese führt zu dessen plastischer Verformung und der Bildung von nanometergroßen Mg-Körnern mit Kleinwinkelkorngrenzen. Diese Strukturierung bleibt nach dem Übergang zu MgH_2 erhalten. Obwohl die dünnen Schichten dieselbe Textur wie die hier untersuchten NP aufweisen, können die Beobachtungen von Hamm *et al.* nicht bestätigt werden. Stattdessen treten $\beta\text{-MgH}_2$ -Zwillinge auf, die sich nicht bereits in der Mg-Phase gebildet haben können. Daher ist es bei den hier vorliegenden und mechanisch deutlich stärker eingeschränkten NP nicht das plastische Verhalten des Mg, das die Struktur der hydrogenierten NP bestimmt, sondern des $\beta\text{-MgH}_2$.

Die plastische Verformung von $\beta\text{-MgH}_2$ durch Zwillingsbildung ist ein Resultat der Anisotropie der NP zusammen mit den komplexen Spannungs-

zuständen während der Hydrogenierung. In dünnen Schichten schränkt das Substrat deren Ausdehnung innerhalb der Probenebene ein. Das Gleiche wird aufgrund des MgO-Gürtels erwartet. Dennoch wurden weder von Hamm *et al.* noch von anderen eine exzessive $(301)_{\beta}$ -Zwillingsbildung oder $\gamma\text{-MgH}_2$ in hydrogenierten, dünnen Mg-Schichten beobachtet. Daher können die Texturierung und die Einschränkungen der Volumenausdehnung in Probenebene nicht alleine für deren Bildung verantwortlich sein. Tatsächlich beträgt die Ausdehnung solcher NP in Probenebene nur 6 %. Der Großteil der Ausdehnung von 23 % findet in Richtung der Probennormalen statt.²⁷ Die Ausdehnung in normaler Richtung wird allerdings durch den MgO-Gürtel verhindert, der die NP umgibt. Dadurch entstehen starke Druckspannungen, die zur plastischen Verformung des gebildeten $\beta\text{-MgH}_2$ führen.¹⁵⁸ Die plastische Verformung mittels Zwillingen wird vermutlich durch die Textur der NP begünstigt, die durch die Vorzugsorientierung des MgH₂ die Bildung der $(301)_{\beta}$ -Zwillinge begünstigt. Die plastische Verformung führt gleichzeitig zum Abbau der Druckspannung bis die Fließgrenze des MgH₂ erreicht bzw. unterschritten wird. Die Fließgrenze wird in dünnen Schichten auf 1,4 GPa¹³⁰ und in ähnlichen NP auf ca. 2 GPa¹⁵⁸ geschätzt. Die verbleibende Druckspannung führt zur Bildung der γ -Hochdruckphase.³¹ Bei Normalbedingungen liegt die γ -Phase metastabil vor, sodass sie auch bei weiterem Spannungsabbau bestehen bleibt.³⁴ Die hier beobachteten $(301)_{\beta}$ -Zwillinge stellen ein bisher einzigartiges Strukturmerkmal der NP dar. Außerdem legen die parallelen β -Zwillinge und γ -Lamellen, sowie die bestehende Orientierungsbeziehung, eine gemeinsame Entstehung nahe. Daher wird eher die Rolle der Zwillinge als Keimbilder für die γ -Phase als die höhere Fließgrenze der NP im Vergleich zu dünnen Filmen als ausschlaggebend für die Bildung der γ -Phase eingestuft.

Abschließend muss noch angemerkt werden, dass in der Literatur darauf hingewiesen wurde, dass sich die radiolytische *in situ* Dehydrogenierung im TEM zu sehr von der thermischen Dehydrogenierung unterscheidet und daher nicht geeignet ist, um technisch relevante Dehydrogenierungsmechanismen zu verstehen.¹⁷² Das ist richtig, wenn es sich wie diskutiert um

mechanistische Feinheiten handelt, etwa ob die Dehydrogenierung über ein Core-Shell-Mechanismus mit immer weiter schrumpfendem MgH₂-Kern, keimbildungslimitiert mit wenigen, schnell wachsenden Mg-Keimen oder diffusionslimitiert durch viele Mg-Keime mit langsamem Wachstum stattfindet (siehe Abschnitt 4.1.4). In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch gezeigt, dass fundamentale Einflüsse trotzdem betrachtet werden können. So stimmt die beobachtete schnelle Dehydrogenierung der β -Zwillinge und γ -Nanolamellen mit den aus der Literatur erwarteten Tendenzen überein. Dies ist folgendermaßen zu erklären: Auch bei der radiolytischen Dehydrogenierung stellen Wasserstoffdiffusion und Mg-Keimbildung fundamentale kinetische Schritte der Dehydrogenierung dar und beeinflussen somit ebenfalls die radiolytische Dehydrogenierung. Ebenso kann sich die geringere thermodynamische Stabilität des γ -MgH₂ auch in der radiolytischen Dehydrogenierung bemerkbar machen.

Bei der radiolytischen Dehydrogenierung findet der Energieübertag zwischen Strahlelektronen und MgH₂ durch die Anregung des Volumenplasmons statt.¹⁷ Bei dessen Relaxation wird die Energie auf die Mg-H-Bindungen übertragen und diese gebrochen. γ -MgH₂ ist thermodynamisch weniger stabil als β -MgH₂ und besitzt eine schwächere Mg-H-Bindung (siehe Abschnitt 4.1.3). Somit kann mit derselben übertragenen Energie mehr γ -MgH₂ als β -MgH₂ zersetzt werden. In anderen Worten: Mit derselben Energie, die durch die Anregung des MgH₂-Volumenplasmons übertragen wird, werden mehr Bindungen im γ - als im β -MgH₂ gebrochen und ein höherer Reaktionsumsatz erreicht. Freilich lassen sich die kinetischen und thermodynamischen Einflüsse auf die radiolytische Dehydrogenierung nicht ohne Weiteres voneinander trennen.

Dementsprechend muss auch die beobachtete Kavitätenbildung interpretiert werden. Diese bilden sich sowohl bei der radiolytischen Dehydrogenierung, als auch bei erhöhten Temperaturen bei der Dehydrogenierung mittels Sauerstoff (vergl. Abb. 6.8 und Abb. A.5, Anhang). Diese weisen durch die unterschiedlichen Dehydrogenierungsmechanismen mit vermehrter Keimbildung im radiolytischen Fall (vergl. Abschnitt 4.1.4) und Diffusionsge-

schwindigkeiten bei Raumtemperatur und ca. 80 °C zwar eine gröbere Morphologie auf, stimmen aber in den grundlegenden Aspekten überein: Sie reifen und facettieren mittels Mg-Diffusion, durchdringen die NP zum Teil ganz in der Höhe und bilden sich primär an deren Unterseite.

6.1.7. Zusammenfassung und Ausblick

Alles in Allem wurde gezeigt, dass die inhärente Volumenausdehnung während der Hydrogenierung dazu genutzt werden kann, ein nanostrukturiertes Phasengemisch aus β - und γ -MgH₂ in mechanisch beschränkten und texturierten NP zu erzeugen. Dabei entstehen durch die Volumenzunahme große Druckspannungen, die zur plastischen Verformung des gebildeten β -MgH₂ führen. Diese findet vorzugsweise durch (301) _{β} -Zwillingsbildung statt. Diese Zwillinge wirken vorgeschlagener Weise als Keimbilder für die metastabile γ -Hochdruckphase, die durch die restliche Druckspannung stabilisiert wird. Dies führt zur Bildung von parallelen β - und γ -Nanolamellen mit einer typischen Dicke von ca. 2-3 nm. Die primäre Verformung *via* (301) _{β} -Zwillingsbildung ist höchstwahrscheinlich eine Konsequenz der mechanischen Anisotropie in Verbindung mit den mechanischen Einschränkungen durch den MgO-Gürtel. Dieser beschränkt die Ausdehnung und Schrumpfung der NP nicht nur in Probenebene, sondern auch normal dazu. Dies führt zusammen mit der plastischen Verformung zu einer reinen 1D-Ausdehnung in Richtung der Probennormalen. Die sich während des Aufdampfens bildende Textur und Anisotropie der NP bleibt im hydrogenierten Zustand durch die Orientierungsbeziehung zwischen Mg und β -MgH₂ erhalten.

Aufgrund der *in situ*- und Literaturergebnisse ist eine starke Verbesserung der Dehydrogenierungseigenschaften durch das Phasengemisch aus β - und γ -Nanolamellen zu erwarten. Für die technische Anwendung muss aber ein zyklenstables NP-Design erreicht werden, sodass das Phasengemisch zuverlässig bei jeder Hydrogenierung neu erzeugt wird. Dies ist mit dem hier vorgeschlagenen Mechanismus prinzipiell möglich, da sich die β - und γ -Lamellen intrinsisch durch die inhärente Volumenausdehnung während der Hydrogenierung bilden. Dazu muss allerdings die Degradation der NP vermieden werden. Ein möglicher Ansatz wäre es, die NP nicht durch

einen MgO-Gürtel, sondern durch eine rigide, aber mechanisch entkoppelte Matrix zu beschränken. Dadurch könnte eine freiere Kontraktion der NP ermöglicht werden. Die unterschiedlichen Oberflächenenergien könnten dabei ausgenutzt werden, um die anisotropen NP passend innerhalb der Matrix auszurichten.⁸⁴ Ein alternativer Ansatz, der sich aus den Tomographieergebnissen ableiten lässt, wäre es, die Kavitätenbildung durch Oberflächeneffekte zu kontrollieren, die die Morphologie der Kavitäten stark beeinflussen.

Zusammenfassend können die hier erzielten Ergebnisse einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung von Mg-Materialien zur Wasserstoffspeicherung und für dynamische plasmonische Anwendungen leisten: Durch das kombinierte Wissen um den Entstehungsmechanismus von $\gamma\text{-MgH}_2$ und den primären Degradationsmechanismus der NP können in Zukunft Nanomaterialien mit verbesserten Dehydrogenierunseigenschaften und Zyklensabilität entwickelt werden. Dennoch werden Mg basierte Nanomaterialien zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff mit ausreichend niedrigen Dehydrogenierungstemperaturen und Mg-Np für plasmonische Anwendungen mit verbesserter Dynamik letzten Endes nicht alleine durch einen einzelnen Ansatz zur Destabilisierung von MgH_2 realisiert werden. Um dieses Ziel zu erreichen müssen, unterschiedliche komplementäre Ansätze verfolgt werden. Ein vielversprechender Ansatz wäre hier, den Einfluss von Legierung auf die thermodynamische Stabilität der γ -Phase, sowie dessen Bildung und Quantität zu untersuchen.

Diese grundlegenden Einblicke in die Dehydrogenierungsdynamik von MgH_2 -NP konnten durch die Abbildung unterschiedlichen funktioneller Signale erreicht werden. Diese sind aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von Mg und MgH_2 energetisch klar getrennt. Die im Metall Mg kaum gedämpften Elektronen führen zu einem scharfen EEL-Maximum. Die im Isolator MgH_2 starke Dämpfung führt zu einem breiteren und flacheren EEL-Maximum.¹⁹ Die Donoren und Akzeptoren in BHJs sind hingegen beides organische Halbleiter mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften. Beide besitzen breite Volumenplasmonenanregungen mit geringer energeti-

scher Trennung (siehe Beispiel Abb. 6.11). Daher wirken sich Rauschen, nichtlineare Einflüsse und Signalmischungen besonders stark auf die Analyse aus. Hier erweisen sich MSA-Methoden als potente Ansätze zur Diskriminierung der auftretenden Phasen. Diese Werden im folgenden Kapitel systematisch untersucht.

6.2. Segmentierung von *Bulk-Heterojunctions* mittels MSA und TEM-ESI-Spektren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Segmentierung von TEM-ESI-Spektren organischer BHJs dargestellt. Das besondere Augenmerk liegt dabei auf den Domänengrenzen und der Segmentierung einer eventuellen D-A-Mischphase. Um die Genauigkeit der Segmentierung zu verbessern wird eine unüberwachte rationalisierte EC-Methode vorgeschlagen (siehe Abschnitt 5.3.3). Diese kann direkt auf die ESI-Spektren angewendet oder mit einer Dekomposition kombiniert werden. EC wird zunächst an einer Parameterstudie mit synthetischen Daten validiert. Dabei werden wichtige Einflüsse auf die Segmentierung quantitativ untersucht. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden im folgenden Abschnitt auf reale TEM-ESI-Spektren von FA- und NFA-BHJs angewendet und die ursprünglichen Ergebnisse der überwachten Segmentierungen neu interpretiert. Anschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst, diskutiert und mit einem Ausblick abgeschlossen.

6.2.1. Parameterstudie an synthetischen Daten

In Abschnitt 5.3 wurden Clusteranalysen und lineare Dekompositionsalgorithmen wie PCA und NMF als Stand der Technik zur unüberwachten MSA von multispektralen Datensätzen identifiziert. Die Ergebnisse von einzelnen Clusteranalysen hängen stark von dem verwendeten Algorithmus und ihrer Metrik ab. In diesem Abschnitt wird daher gezeigt, dass durch die rationalisierte EC-Methode (vergl. Abschnitt 5.3.3) robustere Clusterergebnisse erreicht werden. Bisher nicht klar, inwiefern sich nichtlineare Dekompositionen im Detail auf die Clusterergebnisse auswirken. Der nichtlineare Dekompositionsalgorithmus LLE ist vermutlich eine der Stärken von Ilastik bei der Auswertung multispektraler Datensätzen mit nichtlinearen Effekten. Diese Vermutung wird in diesem Kapitel bestätigt. Allerdings wird LLE durch den nichtlinearen Algorithmus UMAP übertroffen. Dies wird anhand von synthetischen TEM-ESI-Spektren von organischen D- und A-Materialien gezeigt. Dazu wurde die Kombination aus Dekomposition, ihrer Beschneidung und EC vollständig automatisiert. Wie in Abschnitt 6.3.2 gezeigt wird, lässt sich dieser vollautomatische Ablauf direkt auf andere Materialsysteme und multispektrale Datensätze übertragen.

Der Ausgangspunkt der Parameterstudie ist der Aufbau der synthetischen Daten, der die Einflüsse auf die TEM-ESI-Spektren quantitativ widerspiegelt. Diese Einflüsse sind Rauschen, Signaldelokalisation und die nichtlinearen Effekte Mehrfachstreuung und Anisochromatizität, welche die Form der ESI-Spektren uneinheitlich verändern. Zunächst werden die Einflüsse des Rauschens und der nichtlinearen Effekte untersucht. Abschließend wird der Einfluss der Signaldelokalisation mit Hinblick auf eine Mischphase an der D-A-Grenzfläche aufgeklärt.

Aufbau der synthetischen Daten

Die maßgeblichen Einflüsse auf die Segmentierung von TEM-ESI-Spektren von D-A-Systemen sind das Rauchen, die Signalmischung durch Signalde-lokalisation an der Domänengrenze sowie die nichtlinearen Effekte Mehr-fachstreuung und Anisochromatizität. Zur systematischen Untersuchung der MSA-Ansätze müssen diese Einflüsse an Daten mit bekanntem Ergebnis (engl. *Ground Truth*) getestet werden. Dazu werden synthetische TEM-ESI-Spektren verwendet.

Um möglichst realistische synthetische ESI-Spektren zu schaffen, werden als Grundlage experimentelle EEL-Spektren der Donor- und Akzeptorma-terialien PM6 und ITIC-4F verwendet (siehe Abb. 6.11a, oben). Diese werden zunächst mit einer Spaltfunktion von 1 eV Breite gefaltet um die reduzierte Energieauflösung der experimentellen ESI-Spektren zu erhalten (Abb. 6.11a, unten). Mittels der Fourier-Log-Methode wird aus diesen Spektren die Einfachstreuungsverteilung berechnet (siehe Abb. 6.11).

Um die synthetischen ESI-Spektren zu erzeugen, werden die so entfal-te-ten Spektren entsprechend den typischen Aufnahmeparametern der ESI-Spektren interpoliert. Die EEL-Sepktren von PM6 und ITIC-4F zeigen ihre Volumenplamonenanregungen zwischen 8 und 35 eV. Mit einer Energie-schrittweite von 1 eV ergibt sich in diesem Bereich eine ESI-Spektrumsserie mit 27 ESI-Aufnahmen. Obwohl der Bereich unterhalb von 8 eV Energie-verlust ebenfalls starke Kontraste zeigt, wird er nicht in die synthetischen ESI-Spektren einbezogen, da diese Signale bei realen ESI-Aufnahmen rasch durch Strahlenschaden verloren gehen.^{18,22} Die ESI-Spektren werden dann zu künstlichen Materialkarten mit D- und A-Domänen angeordnet. Diese sind in Abb. 6.11b zusammen mit zwei ausgewählten ESI-Aufnahmen bei 13 und 35 eV gezeigt. Die ESI-Aufnahmen zeigen die aus den EEL-Spektren erwartete Kontrastumkehr.

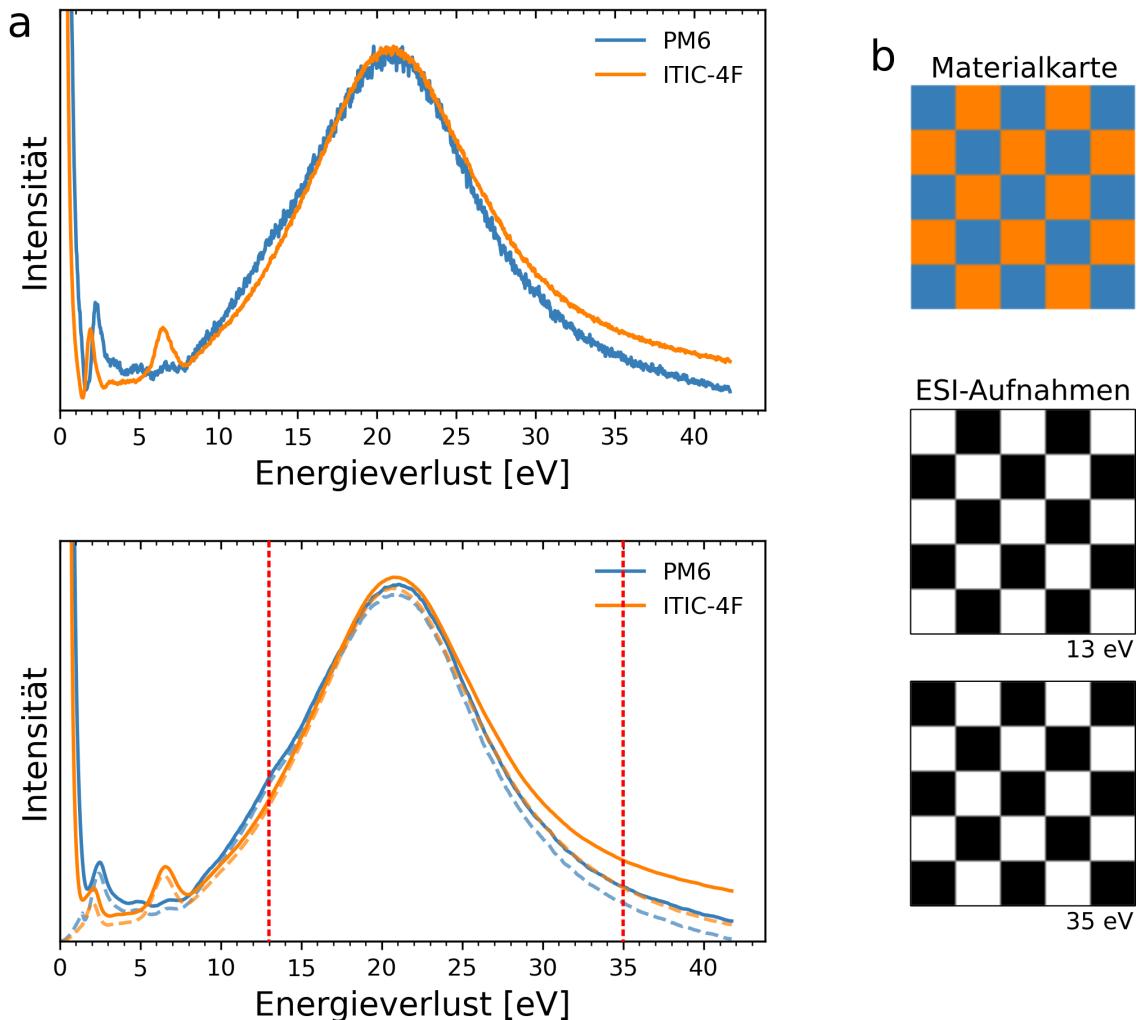


Abb. 6.11: Aufbau der synthetischen TEM-ESI-Spektren. (a) Experimentelle EEL-Spektren zur Erzeugung der ESI-Spektren. Die Ausgangsspektren (oben) werden mit einer 1 eV Spaltfunktion gefaltet (unten). Anschließend wird eine Fourier-Log-Entfaltung durchgeführt um die Einfachstreuungsverteilung zu erhalten (unten, gestrichelte Linie). Die Einfachstreuungsverteilung wird dann an den gewünschten Energieschritten interpoliert. Rot: Interpolationspunkte der ESI-Aufnahmen in b. (b) Anordnung zu Materialkarten mit beispielhaften ESI-Aufnahmen. EEL-Spektren: W. Köntges.

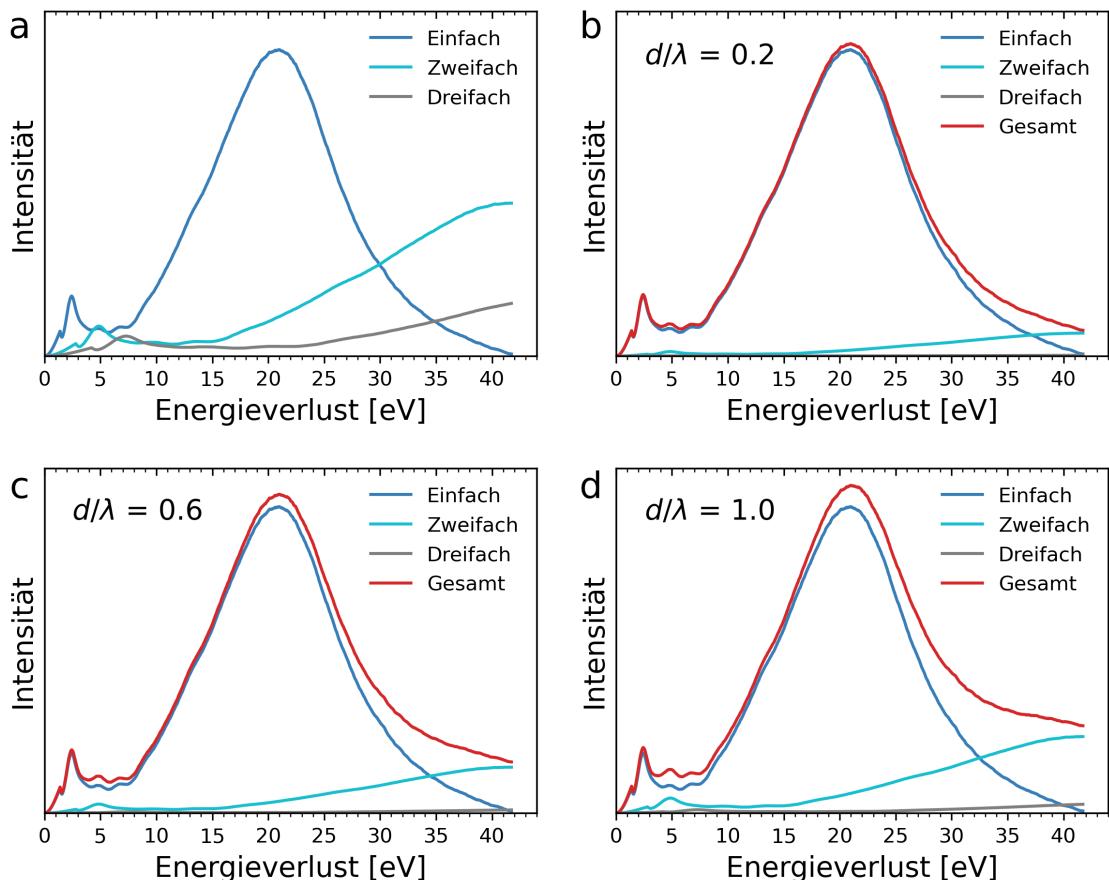


Abb. 6.12: Einfluss von Mehrfachstreuung auf die synthetischen EEL-Spektren. (a) Einfach- und Mehrfachstreuungsbeiträge. (b - c) Streuungsbeiträge in Abhängigkeit der relativen Dicke d/λ nach Gleichung 5.2 (Abschnitt 5.1.1, Seite 73).

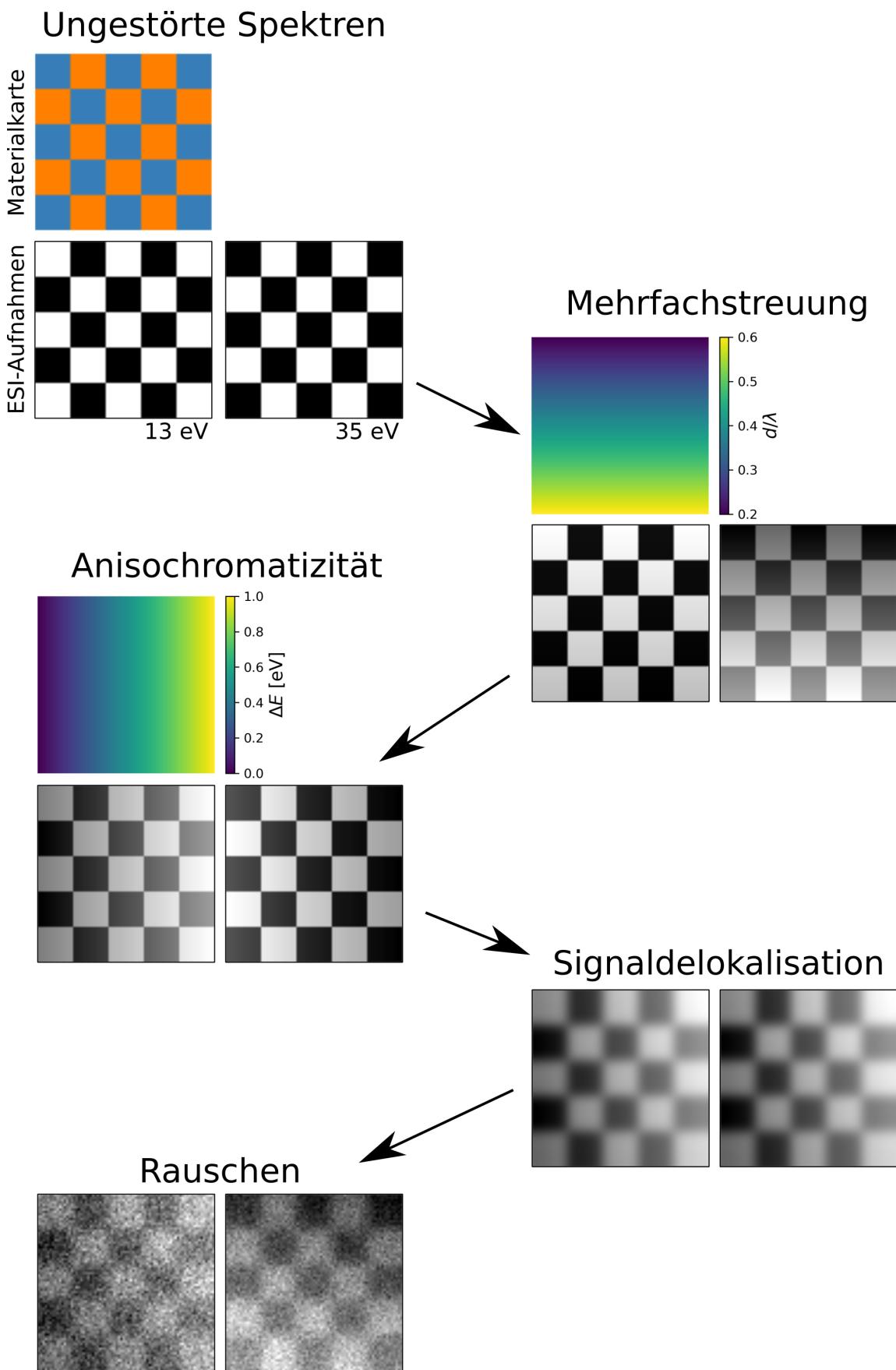


Abb. 6.13: Simulation der zu untersuchenden Einflüsse auf die ESI-Spektren und ihre Auswirkungen auf einzelne ESI-Aufnahmen.

Ausgehend von diesen Materialkarten und ESI-Spektren können dann die zu untersuchenden Einflüsse hinzugefügt werden (Abb. 6.13). Um die Mehrfachstreuung zu simulieren, werden aus der Einfachstreuungsverteilung Mehrfachstreuungskomponenten berechnet. Dazu wird die Einfachstreuungsverteilung entsprechend der Ordnung der Mehrfachstreuung auf der Energieachse gesteckt. Somit würde sich für die Zweifachstreuung mit einem Verlustmaximum bei 20 eV Energieverlust ein Maximum bei 40 eV ergeben (siehe Abb. 6.12). Die Materialkarten werden dann mit einer relativen Dicke d/λ hinterlegt und die Mehrfachstreuungskomponenten entsprechend ihrer nach Gleichung 5.1 (Abschnitt 5.1.1, Seite 73) berechneten Wahrscheinlichkeiten zur Einfachstreuungsverteilung addiert. Der daraus resultierende Gradient ist in den synthetischen ESI-Aufnahmen sichtbar (vergl. Abb. 6.13).

Um die Anisochromatizität zu simulieren, wird den Daten ein ortsabhängiger Energiefehler ΔE mit linearem Gradienten hinzugefügt (siehe wieder Abb. 6.13). Die ESI-Spektren werden entsprechend diesem Energiefehler verschoben interpoliert.

Zur Simulation der Signaldelokalisation werden die einzelnen ESI-Aufnahmen dann mit einem Gauß-Filter gefaltet. Der Durchmesser des Kernels erlaubt es, die Stärke der Delokalisation anzupassen. Die Signalmischung durch die Überlagerung von Domänen in z-Richtung wird nicht zusätzlich simuliert, da sie ebenfalls zu einer linearen Signalmischungen an den Domänengrenzen führt.

Anschließend werden die ESI-Aufnahmen mit statistischem Rauschen belegt. Das SNR von Bildern kann als das Verhältnis

$$SNR = \frac{I_{Signal}}{\sigma_{Rauschen}} \quad (6.1)$$

zwischen der Signalintensität I_{Signal} und der Standardabweichung des Rauschens ausgedrückt werden.³⁶⁶ In der Realität überlagern sich das Rauschen der Quelle, des Detektors und der verarbeitenden Elektronik. Hier spielt vor allem Poissonsches Rauschen eine wichtige Rolle, das von

der Signalintensität abhängt.¹⁹ Dies würde zu betragsmäßig schwachem Rauschen in ESI-Aufnahmen mit geringer Intensität und starkem Rauschen in ESI-Aufnahmen mit hoher Intensität führen. Das entspricht nicht den Beobachtungen aus den hier verwendeten experimentellen ESI-Aufnahmen. Daher wurde zu den Bilddaten normalverteiltes Rauschen entsprechend dem Mittelwert der Spektren hinzugefügt um das gewünschte SNR nach Gleichung 6.1 zu erhalten.

Die so aufgebauten synthetischen Daten erlauben es, Rauschen, Signaldelokalisation, Mehrfachstreuung und Anisochromatizität unabhängig voneinander zu variieren und ihre Einflüsse auf die unterschiedlichen MSA-Ansätze gezielt zu untersuchen. Diese ist in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Einfluss des Rauschens

Als Ausgangspunkt der Parameterstudie wird zunächst die Toleranz der MSA-Ansätze gegenüber Rauschen untersucht. Die untersuchten MSA-Methoden kombinieren Dekompositionsmethoden zur Dimensionalitätsreduzierung mit Clusteralgorithmen. Um ein robusteres Clusterergebnis zu erhalten, wird EC vorgeschlagen (Abschnitt 5.3.3). Dieses wird entweder direkt auf die Daten angewendet, oder mit Dekompositionsergebnissen kombiniert. Die ausgewählten nichtlinearen Algorithmen sind LLE³²⁶ und UMAP³²⁷. LLE wurde in den Vorarbeiten¹⁸ mit Ilastik verwendet und erlaubte die Visualisierung einer P3HT-PC₆₀BM Mischphase. UMAP ist derzeit, wegen seiner Effizienz und Skalierbarkeit,³²⁷ der beliebteste nichtlineare Dekompositionsalgorithmus. PCA wird als alleiniger Vertreter der linearen Dekompositionen in den Vergleich mit einbezogen. Die ebenfalls häufig angewendete NMF lieferte in vorbereitenden quantitativen Versuchen konstant schlechtere Ergebnisse als PCA. Ebenso wurde die nichtlineare Methode Isomap vernachlässigt, die konsistent mit LLE vergleichbare, oder unterlegene Ergebnisse lieferte (siehe Abb. B.1). Andere nichtlineare Methoden wie MDS, *Spectral Embedding*, t-SNE wurden wegen ihres ungleich höheren Rechenaufwands nicht berücksichtigt.

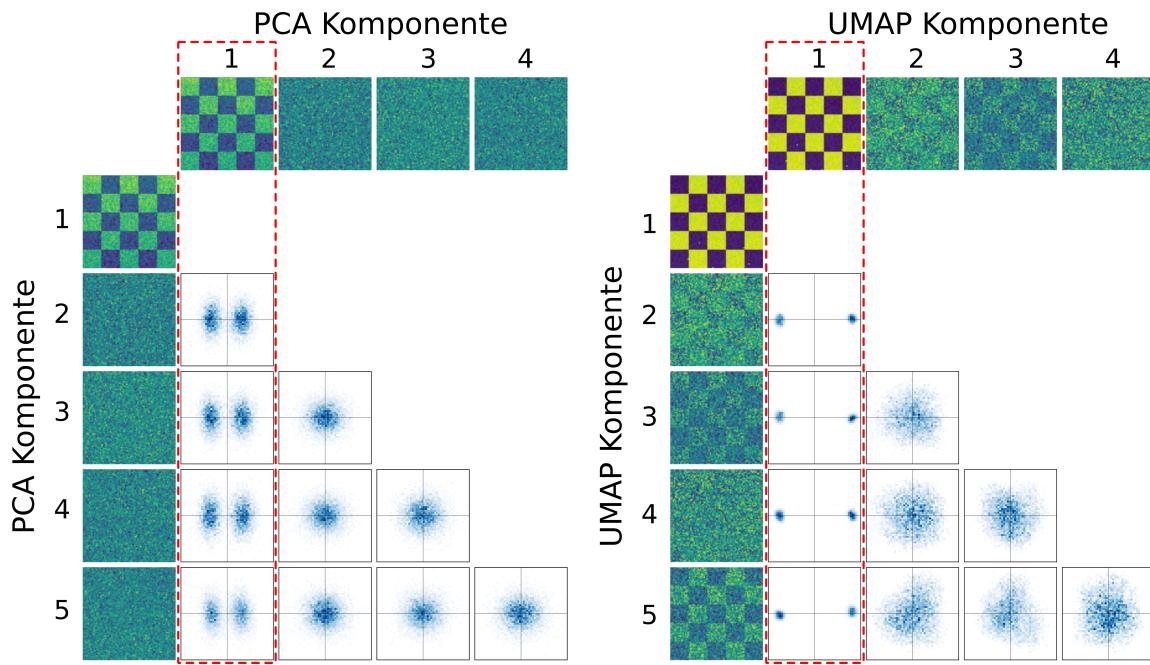


Abb. 6.14: Beschneidung der Dekomposition nach dem Anisotropiekriterium von Potapov und Lubk³¹³. Rot: Erhaltene und für die Clusteranalyse verwendete Komponenten. Synthetischer Datensatz mit einem SNR von 20 und einer relativen Dicke von 0,2 bis 0,4.

Vor dem EC wurden die Dekompositionsergebnisse mit der Methode von Potapov und Lubk³¹³ beschneitten. Diese Methode wurde für das automatisierte Beschneiden von PCA-Ergebnissen entwickelt. In der hier vorgestellten Parameterstudie wird die Methode auch auf die nichtlinearen Dekompositionen angewendet. Ein Beispiel ist in Abb. 6.14 für PCA und UMAP gezeigt. Die Beschneidung der Komponenten erfolgt dann, wenn zwei gegeneinander aufgetragene Komponenten eine isotrope Verteilung zeigen. Sowohl die PCA- als auch die UMAP-Dekomposition werden nach diesem Kriterium in Gleichung 5.31 (Abschnitt 5.3.1, Seite 109) auf die erste Komponente beschnitten. Dennoch zeigen auch die anderen UMAP-Komponenten erkennbare Strukturen und teilweise leicht anisotrope Verteilungen.

Auch wenn dies intuitiv falsch erscheint, ist diese Beschneidung sinnvoll. Es sind zwar Strukturen innerhalb der Bilder erkennbar, jedoch enthalten diese einen starken Rauschanteil und erlauben daher keine klare Trennung der Domänen. Dies ist durch ihre Streudiagramme erkennbar. Die Trennung der Domänen findet demnach alleine durch die erste Komponente statt. Daher

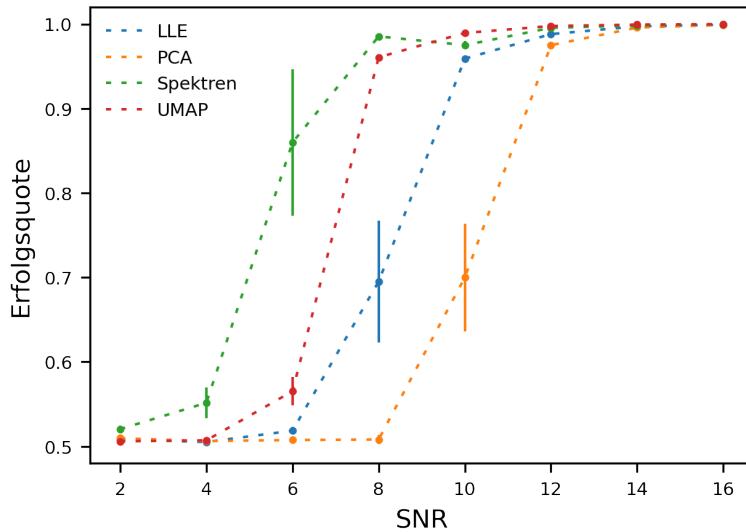


Abb. 6.15: Isolierter Einfluss des SNR auf die Segmentierungen mittels EC. Neben den Dekompositionsergebnissen von PCA, LLE und UMAP wurde EC ebenfalls auf die Spektren direkt angewendet. Fehlerbalken: Fehler des Mittelwerts aus fünf unabhängigen Segmentierungen.

ist die Beschneidung der scheinbar aussagekräftigen Komponenten höherer Ordnung für das Clusterergebnis nicht nachteilig. Dies trifft auch auf reale Datensätze zu, deren EC Ergebnisse sich nicht mit dem Einbeziehen zusätzlicher Komponenten verbessert. Wenn sich in diesen Komponenten nichtlineare Einflüsse oder starke Rauschanteile widerspiegeln, ist sogar das Gegenteil der Fall (siehe Abb. B.9, Anhang).

In Abb. 6.15 ist die Erfolgsquote der Segmentierungen als Anteil der korrekt identifizierten Pixel der synthetischen Materialkarten in Abhängigkeit des SNR aufgetragen. Dazu wurden die Parameter der nichtlinearen Methoden zunächst anhand der synthetischen Daten optimiert um vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten. Die Optimierung ergab für LLE sechs nächste Nachbarn. Für UMAP wurden 60 nächste Nachbarn, einen Minimalabstand für die eingebetteten Datenpunkte von 0,1 und 100 Epochen sowie die Manhattan-Distanz als beste Abstandsmetrik bestimmt.

Für jeden Datenpunkt in Abb. 6.15 wurden die Ergebnisse aus fünf Datensätzen gemittelt. Oberhalb eines SNR von 8 zeigt die Kombination EC mit UMAP die besten Ergebnisse. Das direkte EC der Spektren und EC mit

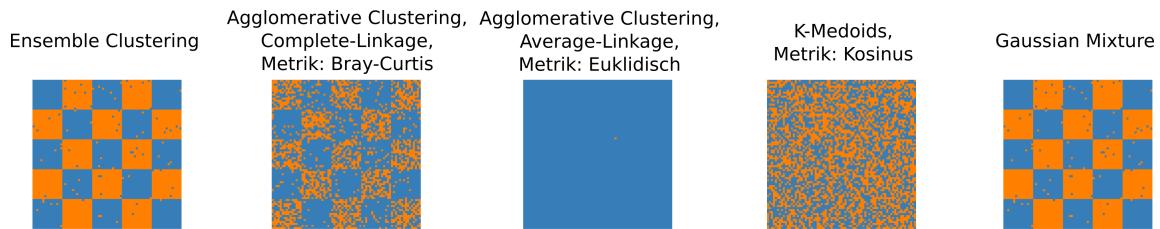


Abb. 6.16: Auszug aus einem Clusterensemble synthetischer Spektren bei SNR = 8. Durch den Entropie- und Anteilsfilter tragen nur die *Gaussian Mixture Models* zum Mehrheitsentscheid bei. Der jeweilige Clusteralgorithmus und seine Parameter sind über den Clusterergebnissen angegeben.

LLE weisen eine leicht schlechtere Erfolgsquote auf. EC mit PCA ist hier bereits deutlich unterlegen. Dies ist besonders interessant, da eine PCA häufig zur Rauschreduzierung eingesetzt wird.

Ab einem SNRs von 8 und darunter brechen die LLE-Ergebnisse ebenfalls ein und das direkte EC der Spektren übertrifft die Ergebnisse von EC mit UMAP. Dies zeigt die Stärke von EC gegenüber einfachen Clusterergebnissen. Der Großteil der Clusteralgorithmen des Ensembles versagt bereits bei einem SNR von 8 (siehe Beispiele in Abb. 6.16). Nur die *Gaussian Mixture Models* liefern weiterhin akkurate Clusterergebnisse. Diese wird dem normalverteilten Rauschen der synthetischen Daten zugeschrieben. Da stark rauschende Clusterergebnisse durch den Entropiefilter entfernt werden, tragen nur noch diese zum Ensembleleergebnis bei. Wird der Entropiefilter deaktiviert, werden die EC-Ergebnisse der Spektren deutlich schwächer. Dies zeigt, dass EC durch die vielfältigen Lösungen in Verbindung mit den eingeführten Filterstufen einen universelleren und verlässlicheren Ansatz als einzelne Clusteralgorithmen liefert.

Einfluss nichtlinearer Effekte

Nichtlineare Einflüsse verändern die Form der Spektren in multispektralen Datensätzen uneinheitlich und erschweren ihre Segmentierung. Damit überlagern sie die Nichtlinearitäten, die eigentlich die Segmentierung der Datensätze bestimmen sollten – die unterschiedlichen ESI-Spektren der D- und A-Materialien. Im Falle von ESI-Spektren sind die ungewollten Nichtli-

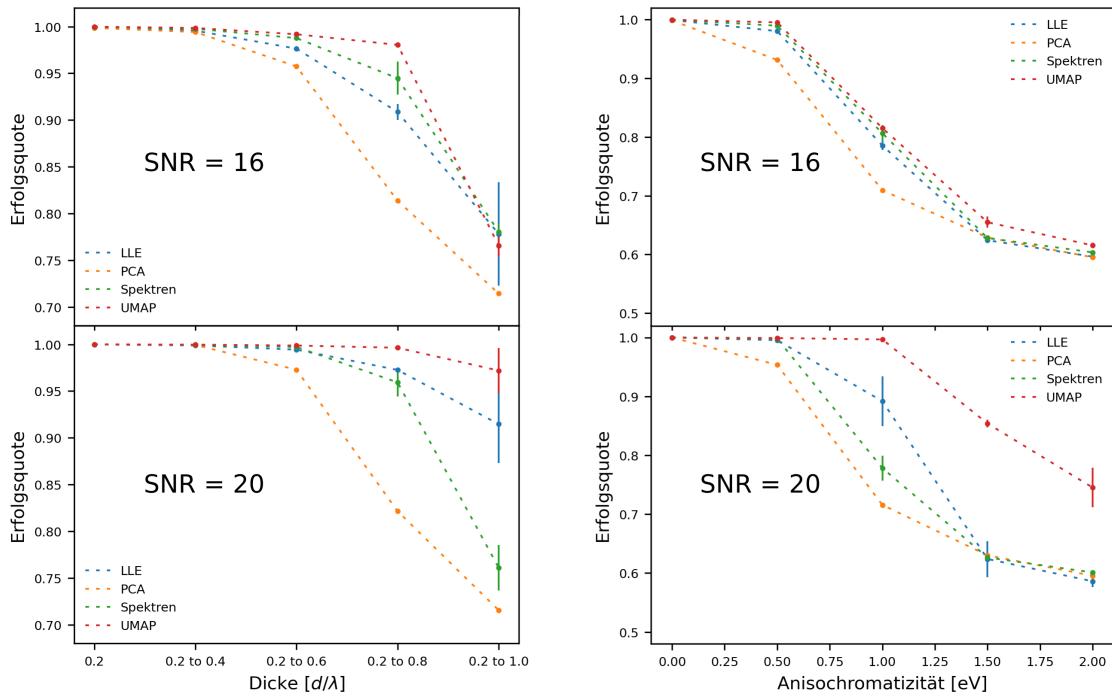


Abb. 6.17: Einfluss nichtlinearer Effekte durch Mehrfachstreuung (links) und Anisochromatizität (rechts) auf die Segmentierungen mittels EC bei einem SNR von 16 (oben) und 20 (unten).

nearitäten die Mehrfachstreuung und Anisochromatizität. Ihre Einflüsse auf die Segmentierungen sind in Abb. 6.17 oben bei einem Konstanten SNR von 16 dargestellt. Der Einfluss der Mehrfachstreuung ergibt sich durch die unterschiedlichen relativen Dicken. Bei einem SNR = 16 folgen die unterschiedlichen Dekompositionen denselben Tendenzen wie die Rauschserie in Abb. 6.15. EC mit UMAP erzielt die genauesten Ergebnisse, gefolgt vom EC der Spektren, der LLE-Dekomposition und der PCA-Dekomposition. Ab einer bestimmten Anisochromatizität oder Dickenverteilung brechen die Ergebnisse stark ein. Dies lässt zunächst keinen Vorteil für nichtlineare Dekompositionen vermuten. Wird das SNR allerdings erhöht (Abb. 6.17 unten), sind die Segmentierungen mit nichtlinearen Dekompositionen dem direkten EC der Spektren überlegen. Mit UMAP werden dabei bessere Ergebnisse als mit LLE erzielt.

Das SNR von 16 entspricht dem Schwellwert, ab dem die Ergebnisse der untersuchten MSA-Ansätze vom Rauschen beeinflusst werden (siehe Abb. 6.15). Oberhalb dieses Schwellwerts wirkt sich das Rauschen nicht

auf die Segmentierung aus. Daraus folgt, dass die Vorteile der nichtlinearen Dekompositionen gegenüber nichtlinearen Effekten nur dann zum Tragen kommen, wenn die Dekomposition nicht rauschlimitiert ist.

Einfluss der Signaldelokalisation

Die Überlagerung von Domänen in z-Richtung der Probe und die Signaldelokalisation führen zur Signalmischung an den Grenzflächen (siehe Abb. 5.6, Abb. 5.6, Seite 82). Dieser Effekt wird durch ein Gauß'schen Filter simuliert. Die sich daraus ergebende Signalzusammensetzung ist in Abb. 6.18 oben gezeigt. Abb. 6.19 zeigt die Erfolgsquote der Segmentierungen in Abhängigkeit der Signaldelokalisation. Bei der Segmentierung mit zwei Clustern ergeben sich ähnliche Verhältnisse, wie beim SNR beobachtet wurden. Mit UMAP+EC werden die besten Ergebnisse erzielt, gefolgt vom EC der Spektren, der LLE-Dekomposition und der PCA-Dekomposition. Werden drei Cluster vorgegeben, wird zusätzlich eine Pseudomischphase an der Grenzfläche segmentiert (siehe Beispiele in Abb. 6.20). Diese nimmt mit zunehmender Signaldelokalisation zu. Dabei verringert eine Dekomposition – unabhängig ob PCA oder nichtlinear – den Anteil der Pseudomischphase.

Alle Dekompositionsergebnisse in Abb. 6.20 bei einer Signaldelokalisation von 9 Pixeln und einem SNR von 30 zeigen unabhängig von Algorithmus eine trimodale Verteilung. Dies würde eigentlich auf drei unterschiedliche Phasen, also das Auftreten einer Mischphase, hindeuten. Diese Pseudomischphase tritt ebenfalls bei der Segmentierung mit Ilastik auf. Die zugehörige LLE-Dekomposition zeigt ebenfalls eine trimodale Verteilung. Diese drei getrennten Cluster wurden zuvor als klares Zeichen für eine Mischphase mit diskontinuierlicher Zusammensetzung gewertet.^{18,367} Durch das hohe SNR von 30 wird davon ausgegangen, dass diese Mischphase nur durch die Signaldelokalisation und nicht das Rauschen verursacht wird.

Um den Einfluss der Signaldelokalisation auf die Segmentierung einer möglichen Mischphase mit diskontinuierlicher Zusammensetzung zu unter-

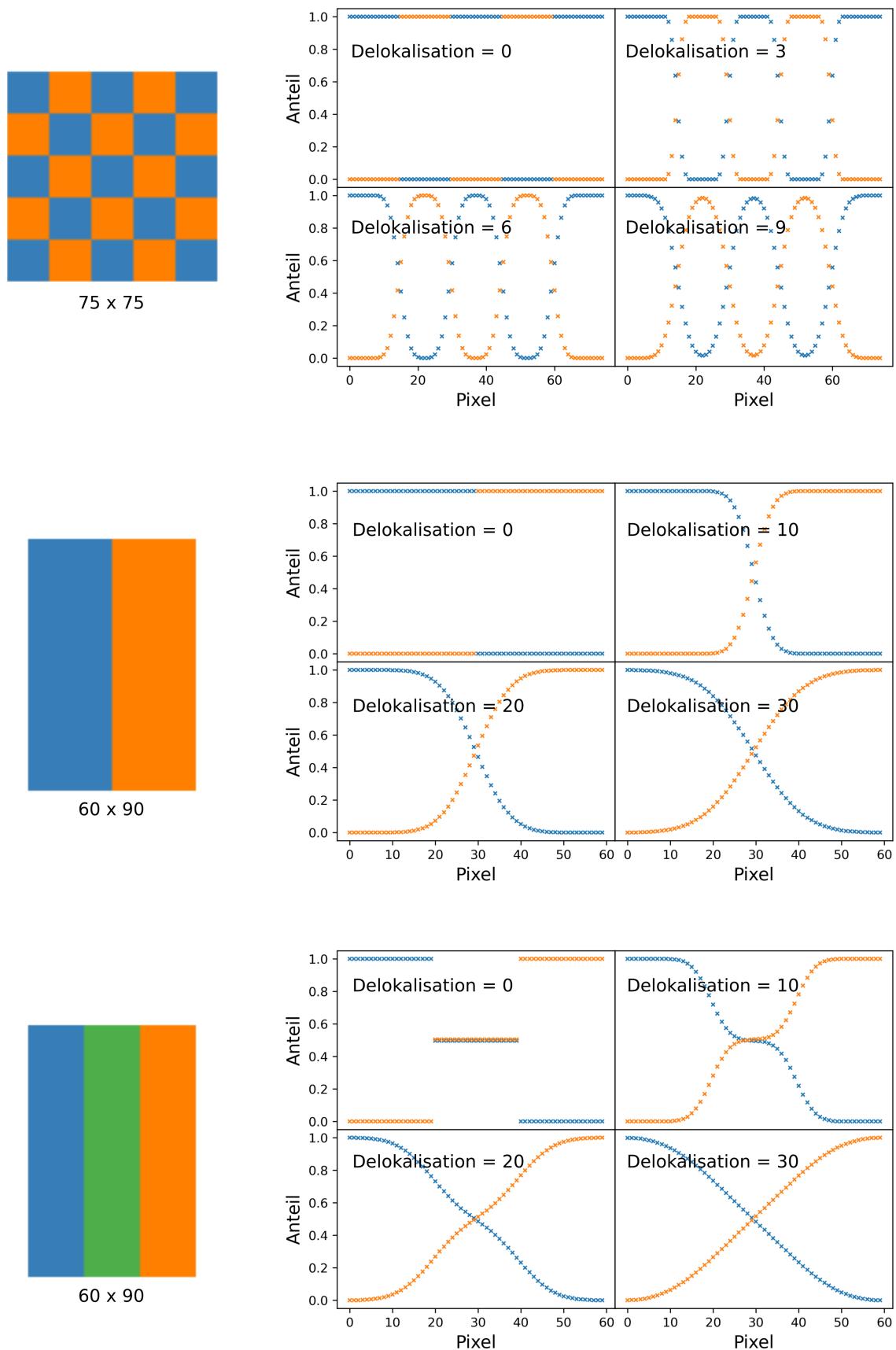


Abb. 6.18: Auswirkung der Delokalisation auf die lokale Signalzusammensetzung. Links: Materialkarten mit Größe in Pixel. Rechts: Zusammensetzung der ESI-Spektren in Abhängigkeit der Delokalisation (Linienprofil durch die Mitte in horizontaler Richtung).

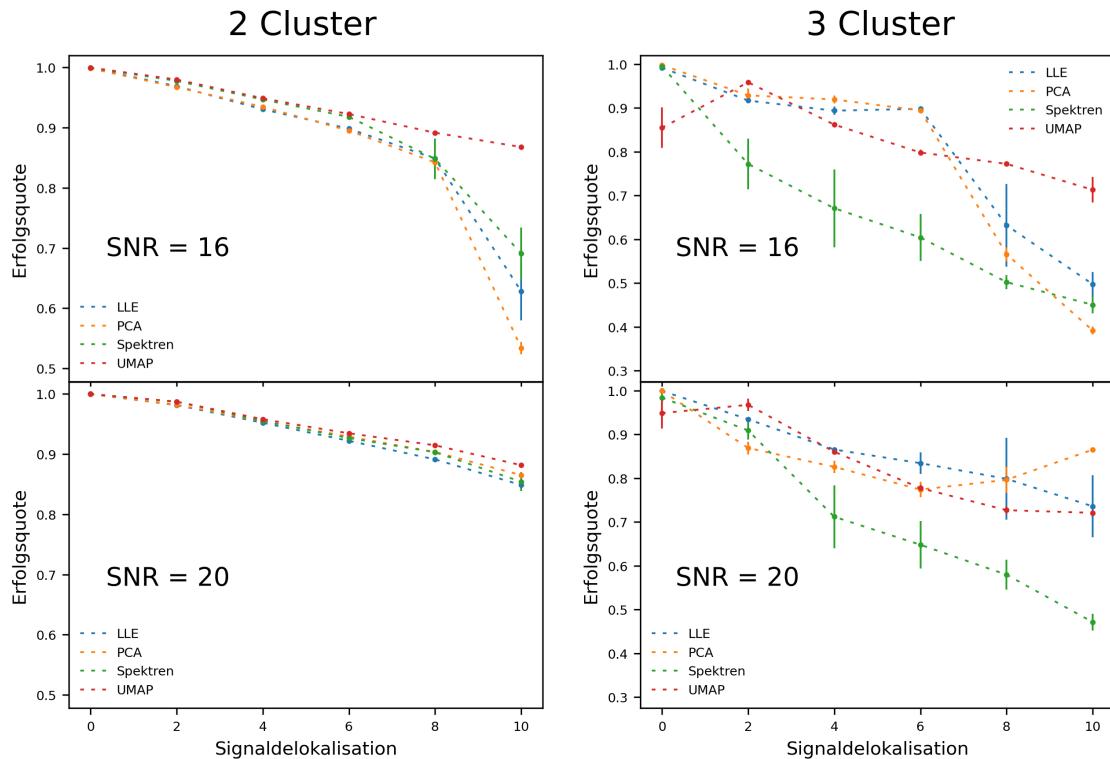


Abb. 6.19: Einfluss der Signaldelokalisation auf die Segmentierung bei unterschiedlichen Clusteranzahlen.

suchen, wurden Materialkarten mit parallel angeordneten Domänen mit und ohne echte Mischphase erstellt (Abb. 6.18). Bei den Anordnungen ohne Mischphase wird auch hier mit zunehmender Signaldelokalisation eine Pseudomischphase segmentiert (siehe Beispiele in Abb. 6.21). Ihr Anteil ist geringer als bei den Segmentierungen der Schachbrettmaterialkarten. Außerdem zeigen die zugehörigen Dekompositionen weiterhin eine bimodale Verteilung. Diese ist auf die insgesamt geringere Grenzfläche der Materialkarte zurückzuführen.

In Anwesenheit einer tatsächlichen Mischphase kehrt sich der zuvor beobachtete Verlauf um (Abb. 6.22). Mit zunehmender Signaldelokalisation nimmt der Durchmesser und die Schärfe der segmentierten Mischphase ab und die Dekompositionsergebnisse nähern sich einer bimodalen Verteilung an. Diese gilt nicht nur für die gezeigten UMAP-Dekompositionen, sondern wurde auch für die PCA- und LLE-Ergebnisse beobachtet. Das Auftreten einer bimodalen Verteilung stimmt mit den Konzentrationsprofilen in

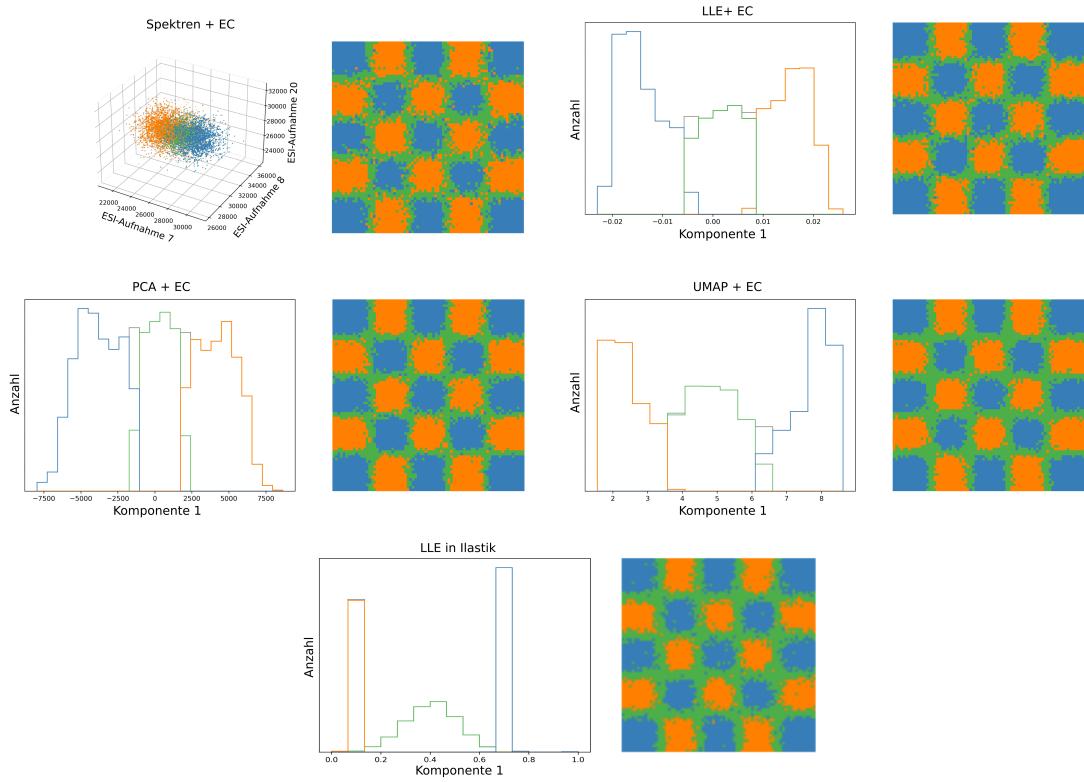


Abb. 6.20: Beispielhafte Dekompositionen und Segmentierungen bei einer Signaldelokalisation von 9 Pixel (Links: Dekompositionsergebnisse nach der Beschneidung; Rechts: Segmentierungen). Durch die Signaldelokalisation ergibt sich bei drei Clustern eine Pseudomischphase an der Grenzfläche.

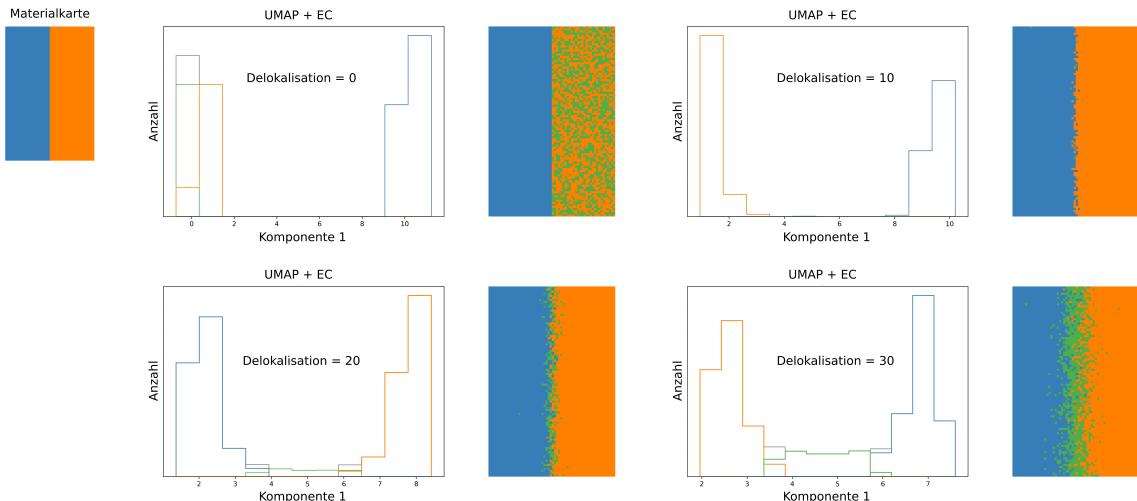


Abb. 6.21: Delokalisationsabhängige Segmentierungen ohne Mischphase mittels UMAP und EC. SNR = 20.

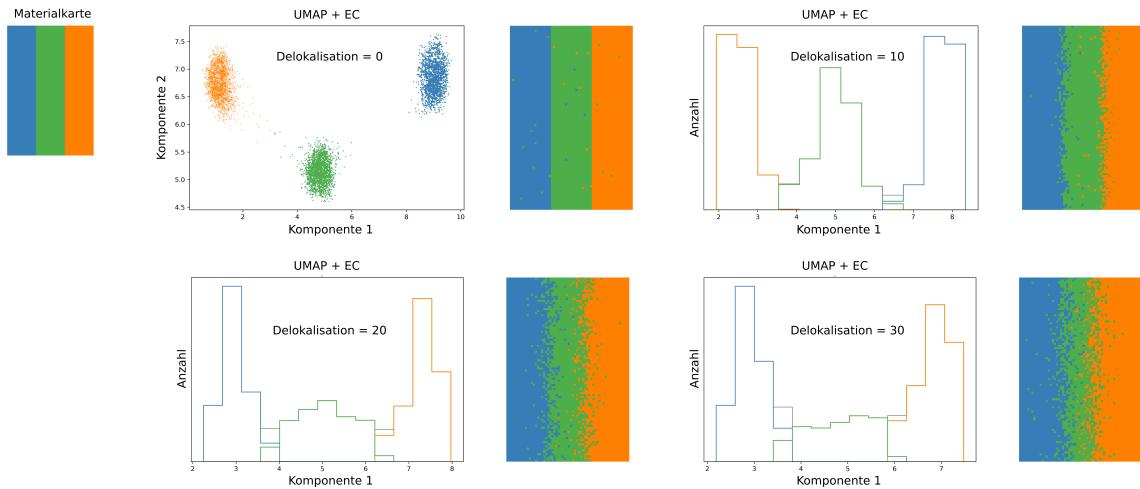


Abb. 6.22: Delokalisationsabhängige Segmentierungen mit echter Mischphase mittels UMAP und EC. SNR = 20.

Abb. 6.18 unten überein. Bei ähnlicher Signaldelokalisation und Ausdehnung der Mischphase ist diese nicht mehr als Mischphase mit konstanter Zusammensetzung erkennbar.

Dies lässt zwei Schlussfolgerungen für die Identifikation einer eventuellen Mischphase zu. Befinden sich die Signalmischung und die Ausdehnung der Mischphase auf einer ähnlichen Längenskala, können eine echte und eine Pseudomischphase nicht voneinander unterschieden werden. Es kann somit keine Aussage hinsichtlich der Existenz einer Mischphase getroffen werden. Außerdem kann nicht direkt von den Strukturen, die von der Dekomposition erzeugt werden, auf eine Mischphase geschlossen werden. Stattdessen sollten diese nicht überinterpretiert werden.

Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass EC eine deutliche Verbesserung gegenüber einzelnen Clusterergebnissen ermöglicht. Durch die Kombination mehrerer Clusterergebnisse wird eine bessere Annäherung an die *Ground Truth* erreicht. Dazu tragen ebenfalls die eingefügten Filterstufen bei. EC stellt damit einen universelleren Ansatz dar, der ohne weitere Optimierung direkt auf unterschiedliche multispektrale Datensätzen

angewendet werden kann. Durch die Kombination mit einer nichtlinearen Dekomposition wird die Toleranz der Clusteranalyse gegenüber Rauschen und nichtlinearen Einflüssen verbessert. Die besten Ergebnisse werden durch die Kombination von UMAP+EC erzielt. Bei zu geringem SNR geht die verbesserte Toleranz gegenüber nichtlinearen Einflüssen allerdings verloren.

Im Hinblick auf die Identifikation von möglichen Mischphasen wurden starke Einflüsse durch die Signalmischung an den Domänengrenzen festgestellt. Unabhängig von der Dekompositionsmethode treten durch die Signalmischung trotz binärer Materialkarten trimodale Verteilungen der Dekompositionskomponenten auf. Diese lassen sich leicht als Mischphase fehlinterpretieren.

Diese Erkenntnisse werden im folgenden Abschnitt auf reale TEM-ESI-Daten angewendet. Da nur die Verbindung der Ergebnisse aus den experimentellen und synthetischen Daten ein vollständiges Bild ergeben kann, werden diese in Abschnitt 6.2.3 gemeinsam diskutiert.

6.2.2. Anwendung auf reale Datensätze

Im vorherigen Kapitel wurden die Einflüsse auf die Segmentierungen von ESI-Spektren systematisch anhand von synthetischen Daten untersucht. Dazu wurden Dekompositonsergebnisse, ihre Beschneidung und anschließendes EC zu einer vollautomatischen Segmentierungsmethode verbunden. Die Kombination von UMAP und EC zeigte sich als die potenteste Variante dieser Methode. Außerdem wurden neue Erkenntnisse zur Segmentierung einer eventuellen Mischphase an den D- und A-Domänen von BHJs erlangt. Diese werden in diesem Kapitel zusammen mit der unüberwachten Segmentierung durch UMAP+EC auf reale ESI-Spektren von FA- und NFA-BHJs angewendet. Dabei handelt es sich um P3HT:PC₆₀BM-BHJs aus M. Pfannmöller 2013³⁶⁷ und PBDB-T:ITIC-BHJs aus Köntges *et al.* 2019²². Für eine Serie von P3HT:PC₆₀BM-BHJs, die bei 120 °C unterschiedlich lange ausgelagerter wurden, konnten die Erkenntnisse aus den Ilastik-Segmentierungen nur teilweise bestätigt werden. Dies wird auf die Unterschiede zwischen überwachten und unüberwachten Ansätzen in Verbindung mit Veränderungen der Probe zurückgeführt. Für NFA-BHJs zeigt sich in Abhängigkeit der Prozessierung eine räumlich gering ausgedehnte Mischphase, die als eine Pseudomischphase identifiziert wird.

Segmentierung von FA-BHJs

Die hier segmentierten TEM-ESI-Spektren entstammen einer Serie von unterschiedlich lang ausgelagerten P3HT:PC₆₀BM-BHJs (10 s, 90 s, 210 s und 1200 s). Diese Daten wurden von Pfannmöller erzeugt und verarbeitet.³⁶⁷ Sowohl UMAP als auch EC beinhalten eine Zufallskomponente, die zu leichten Abweichungen der Segmentierungen führen kann. Ebenfalls ist – anders als bei den synthetischen Daten – die *Ground Truth* nicht bekannt, wodurch keine direkte Parameteroptimierung durchgeführt werden kann.

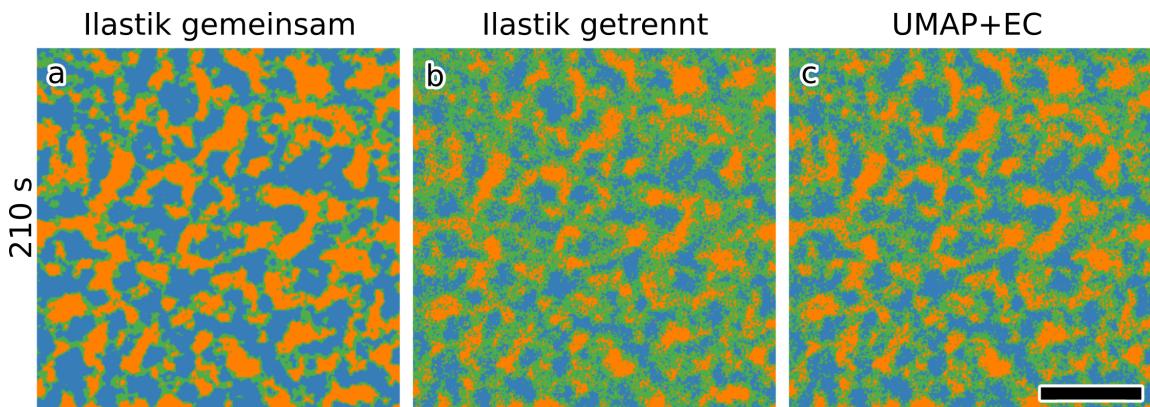


Abb. 6.23: Vergleich der Segmentierungen der P3HT:PC₆₀BM-BHJ nach 210 s Auslagern bei 120 °C. Blau: als P3HT-reich segmentierte Bereiche; rot: als PC₆₀BM-reich segmentierte Bereiche; Segmentierungen der ganzen Serie in Abb. B.2; alle UMAP+EC Segmentierungen in Abb. B.2; Skala: 100 nm.

Daher können sich je nach Parametern, sowie mit den selben Parametern, leicht unterschiedliche Segmentierungsergebnisse ergeben (siehe Beispiel in Abb. B.7). Um dennoch möglichst verlässliche Aussagen zu treffen, wurden die gezeigten Phasenzusammensetzungen und Grenzflächen aus vier Segmentierungen gemittelt. Die gezeigten Segmentierungen entsprechen der Segmentierung mit den am geringsten von dem Mittelwert abweichen- den Phasenanteilen. Zusätzlich führt der Entropiefilter des EC bei feinen Morphologien zu einer Bevorzugung von strukturlosen Clusterergüssen. Um diesem *Bias* vorzubeugen, wird dieser nicht auf die realen Datensätze angewendet.

Abb. 6.23 zeigt einen auf drei unterschiedliche Arten segmentierten Datensatz aus der Auslagerungsserie. In Abb. 6.23a wurde die gesamte Serie in Illastik gemeinsam segmentiert. Dazu wurde eine Dekomposition an einem Datensatz (10 s ausgelagert) vorgenommen und die übrigen Datensätze in diese Komponenten eingebettet. Dieses entspricht einer gängigen Vorgehensweise bei überwachten MSA-Ansätzen. Diese Segementierungen werden fortan als „gemeinsam segmentiert“ bezeichnet. In Abb. 6.23b wurde für jede ESI-Serie eine getrennte Dekomposition durchgeführt. Abb. 6.23c zeigt die Segmentierung durch UMAP+EC. Die Kontrastumkehr der ESI-Aufnahmen (Abb. 6.24) stimmt mit allen Segmentierungen überein. Somit kann in allen Fällen von spektralen Unterschieden als Diskriminierungsgrund-

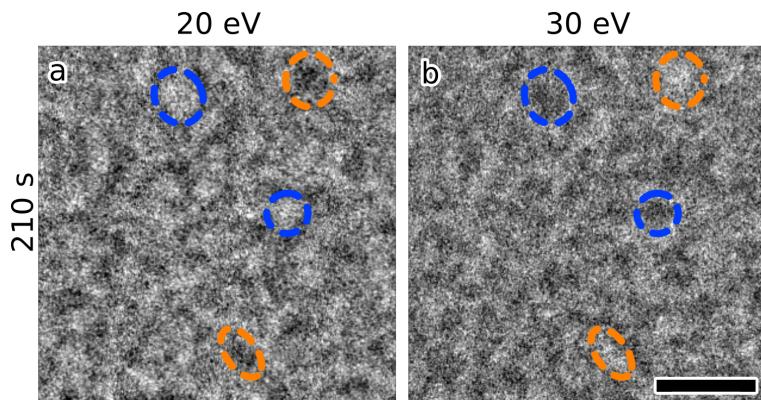


Abb. 6.24: Beispielhafte ESI-Aufnahmen der P3HT:PC₆₀BM-BHJ nach 210 s Auslagern bei 120 °C. Die Markierungen zeigen die Kontrastumkehr von P3HT- (blau) und PC₆₀BM-reichen Domänen (orange). Für ESI-Aufnahmen der gesamten Auslagerungsserie in Abb. B.3, Anhang; Skala: 100 nm.

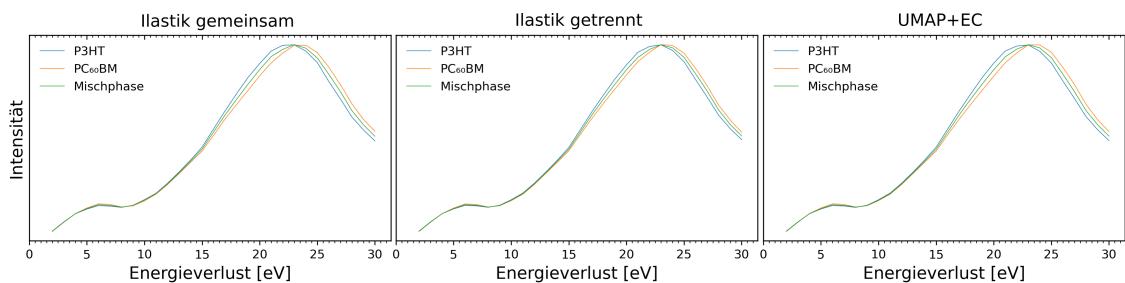


Abb. 6.25: Gemittelte Spektren der P3HT:PC₆₀BM-BHJ nach 210 s Auslagern bei 120 °C. Gesamte gemittelte Spektren in Abb. B.4, Anhang.

lage ausgegangen werden. Dies ist ebenfalls an den gemittelten Spektren erkennbar (Abb. 6.25 und Abb. B.4). Dennoch unterscheiden sich die Segmentierungen. Die Domänengrenzen der gemeinsamen Segmentierung mit Ilastik sind deutlich glatter. Ebenfalls fallen die unterschiedlichen Phasanteile innerhalb der Serie auf. Diese sind in Abb. 6.26 dargestellt. Werden die ESI-Spektren der Serie gemeinsam segmentiert, nimmt die Mischphase mit der Auslagerungsdauer ab. Dies wird für die getrennten Segmentierungen mit Ilastik und UMAP+EC nicht in gleichem Maße beobachtet, bei welchen die die Mischphase nach 210 s den größten Phasenanteil einnimmt. In den Segmentierungen mit UMAP+EC sind die Phasanteile generell ausgeglichener. In allen drei Segmentierungen nimmt die Mischphase ein Minimum nach 1200 s an.

Daraus lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen: Das übliche überwachte Vorgehen, bei dem der Algorithmus anhand weniger Spektren trainiert

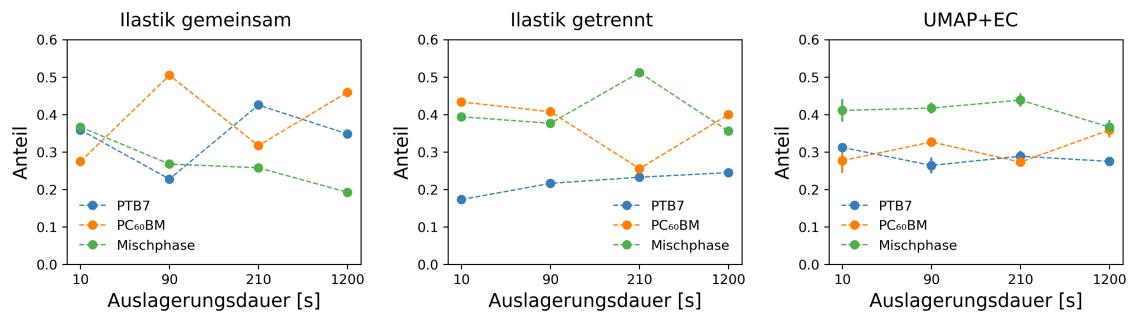


Abb. 6.26: Phasenanteile der unterschiedlichen Segmentierungen in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer. Fehler UMAP+EC: Fehler des Mittelwertes aus vier Segmentierungen (alle UMAP+EC Segmentierungen in Abb. B.2, Anhang).

und dann auf andere ESI-Datensätze angewendet wird, ist fehlerbehaftet. In konkret diesem Fall zeigt sich, dass die Datenlage bezüglich der Auslagerungsserie nicht so eindeutig ist, wie durch die gemeinsame Ilastik-segmentierung suggeriert. Innerhalb der Datensätze treten Schwankungen auf, die bei der gemeinsamen Segmentierung übersehen werden.

Ebenfalls unterscheiden sich die Phasenzusammensetzungen zwischen den getrennten Segmentierungen mittels Ilastik und UMAP+EC. Die Gründe für die unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen zwischen den getrennten Segmentierungen mittels Ilastik und UMAP+EC sind nicht direkt ersichtlich. Durch die getrennte Segmentierung sollten die individuellen Einflüsse durch die Probe, die in der gemeinsamen Segmentierung übersehen werden, reduziert werden. Dementsprechend können die unterschiedlichen Phasenanteile noch durch das überwachte Vorgehen an sich erklärt werden. Durch die Vorauswahl der Spektren für die Dekomposition werden die Komponenten der Dekomposition bestimmt. Bildlich gesprochen wird das durch die Komponenten aufgespannte Koordinatensystem je nach Auswahl der Spektren verändert. Die Vorauswahl der Spektren wirkt sich auf die Einbettung der übrigen Spektren aus und stellt einen *Bias* für die Segmentierung dar.

Durch die synthetischen Daten wurde gezeigt, dass die Grenzfläche eine der maßgeblichen Einflüsse bei der Bewertung der segmentierten Mischphase darstellt. Diese ändert sich in der Segmentierung mit UMAP+EC kaum über die ersten drei Auslagerungszeiten (siehe Abb. 6.27). Dennoch erhöht sich bei 210 s der Anteil der Mischphase. Dies deckt sich mit der getrennten

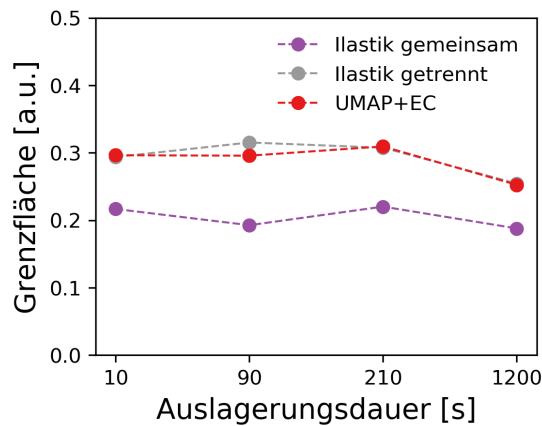


Abb. 6.27: Grenzfläche der unterschiedlichen Segmentierungen in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer. Fehler UMAP+EC: Fehler des Mittelwertes aus vier Segmentierungen (nicht sichtbar).

Ilastik-Segmentierung. Nach 1200 s Auslagern erreicht die Mischphase aller Segmentierungen ihr Minimum, ebenso wie die Grenzfläche.

Aus der Unabhängigkeit des Mischphasenanteils von der Grenzfläche bei 210 s kann geschlossen werden, dass zumindest dort eine echte Mischphase segmentiert wurde und diese kein reines Resultat der Signalmischung ist. Ebenso folgt die Serie zumindest im Zeitschritt von 210 auf 1200 s der erwarteten Entmischung.³⁶⁸ Der Abbau der segmentierten Mischphase kann nicht allein durch die verringerte Grenzfläche erklärt werden, da die Probendicke gleichzeitig verdoppelt bis verdreifacht wurde.³⁶⁷ Dies würde Aufgrund der Projektion durch eine Dickere BHJ eher zu einer Erhöhung der Signalmischung führen. Daher kann tatsächlich von der Abbildung und Segmentierung der Mischphase ausgegangen werden, die sie bei einer Ausalgerungszeit von 1200 s auflöst.

Zusammenfassend konnten durch die Anwendung der unüberwachten MSA-Methode UMAP+EC alte Erkenntnisse zu P3HT:PC₆₀BM-BHJs überholt werden. Dabei wurde gezeigt, dass eine überwachte, gemeinsame Segmentierung über mehrere Datensätze hinweg zu einem ungewollten *Bias* führt, sobald größere Unterschiede zwischen den Datensätzen auftreten. Dadurch gehen wichtige Charakteristika der einzelnen Datensätze verloren. Dennoch wurde zumindest teilweise eine tatsächliche Mischphase segmentiert und

die erwartete Entmischung von P3HT und PC₆₀BM sowie die Auflösung der Mischphase für eine Auslagerungszeit von 1 200 s bestätigt. Im folgenden Abschnitt werden diese Erkenntnisse auf aktuelle NFA-Systeme erweitert.

Segmentierung von NFA-BHJs

Für die Segmentierungen der NFA-BHJs wird das System PBDB-T:ITIC betrachtet. Dieses hat sich ähnlich wie P3HT:PC₆₀BM zu einer Art Modellsystem für NFA-BHJs entwickelt.^{22,369} Dazu werden ESI-Spektren aus Köntges *et al.* 2020²² von PBDB-T:ITIC-BHJs im getrockneten Zustand sowie mit den Additiven CN und DIO bei 140 °C für 15 min ausgelagert verwendet. Die ESI-Daten wurden von W. Köntges erzeugt und vorbearbeitet. Die Segmentierungen mit llastik entsprechen den veröffentlichten, getrennt erstellten Segmentierungen. Diese enthält neben den PBDB-T- und ITIC-reichen Domänen ebenfalls eine Mischphase.

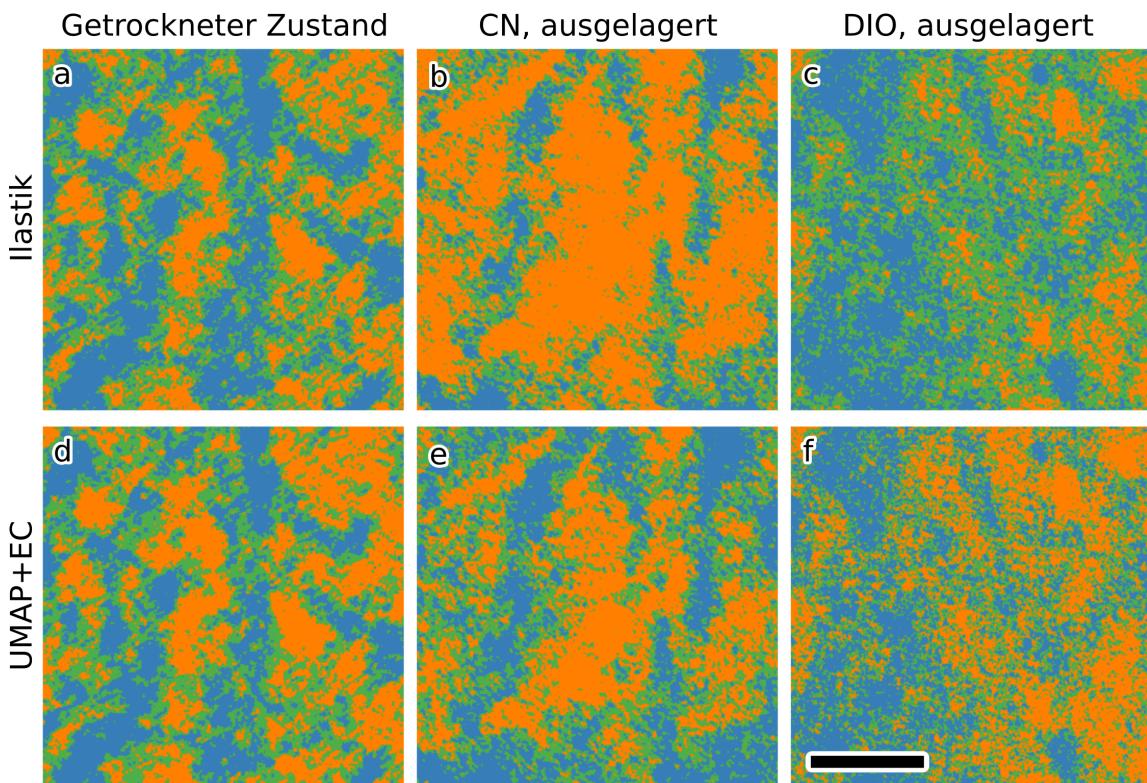


Abb. 6.28: Vergleich der Segmentierungen der PBDB-T:ITIC-BHJs mittels llastik und UMAP+EC; alle UMAP+EC Segmentierungen in Abb. B.10, Abb. B.11 und Abb. B.12, Anhang; Skala: 50 nm.

Der Vergleich mit den UMAP-Segmentierungen (Abb. 6.28) zeigt übereinstimmende Strukturen für die überwachten (Illastik) und unüberwachten (UMAP+EC) Methoden. Diese stimmen mit der Kontrastumkehr der ESI-Aufnahmen überein (siehe Abb. 6.29). Ebenso wie für die P3HT:PC₆₀BM Segmentierungen ergeben sich stark unterschiedliche Phasenzusammensetzungen zwischen den überwachten und unüberwachten Segmentierungen (Abb. 6.30). Die Segmentierung mittels UMAP+EC zeigt für alle Proben eine ähnliche Zusammensetzung, während die Segmentierungen mittels Illastik stark in ihrer Zusammensetzung schwanken. Beide Segmentierungsmethoden zeigen ähnliche Grenzflächenanteile. Dieser ist für die BHJ mit DIO besonders groß. Dies liegt an der besonders feinen Morphologie mit einer Vielzahl kleiner ITIC- und PBDB-T reichen Domänen. Ihr Durchmesser beträgt teilweise nur wenige Nanometer. Dasselbe gilt für die sie trennende Mischphase. Oft lässt sich sogar ein direkter Übergang zwischen ITIC- und PBDB-T-Domänen beobachten oder eine Mischphase von lediglich 1 bis 2 Pixeln. Dies entspricht bei einer Pixelgröße von ca. 0,5 nm keiner signifikanten räumlichen Ausdehnung.

Diese Beobachtung trifft ebenfalls auf die BHJ mit CN zu. Dort sind die PBDB-T- und ITIC-Domänen insgesamt größer. Dennoch befindet sich an ihren Übergängen kaum Mischphase. Dies trifft ebenfalls auf die kleinen, vereinzelten Domänen zu. Im Falle der BHJ im getrockneten Zustand ist die Ausdehnung der Mischphase insgesamt größer. Ihre Domänengröße liegt zwischen den BHJs mit DIO und CN. Vereinzelt treten dennoch direkte oder beinahe direkte Übergänge auf.

Durch die geringe Ausdehnung der Mischphase in den BHJs mit CN und DIO kann in Verbindung mit dem Vorwissen aus den synthetischen Daten von der Abwesenheit einer Mischphase an der Grenzfläche ausgegangen werden. Bei einer geschätzten Signaldelokalisation von 2 bis 3 nm (siehe Abb. 5.6, Abschnitt 5.1, Seite 82) ist eine segmentierte Mischphase von ca. 1 nm oder darunter allein durch eine Signalmischung zu erklären. Daher kann für diese BHJs von einer reinen Pseudomischphase ausgegangen werden. Für die additivfreie BHJ in getrockneten Zustand wird eine breitere

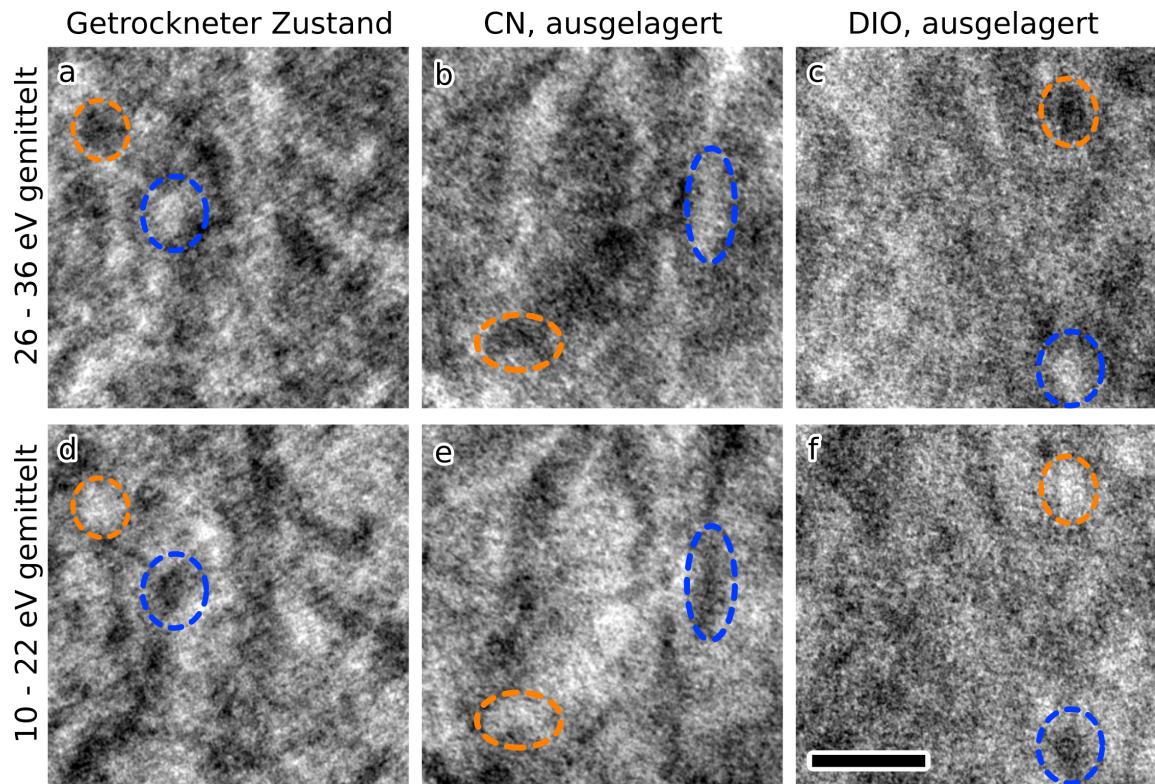


Abb. 6.29: Für maximalen Kontrast gemittelte ESI-Aufnahmen der PBDB-T:ITIC-BHJs. Die Markierungen zeigen die Kontrastumkehr von PBDB-T- (blau) und ITIC-reichen Domänen (orange); Skala: 50 nm.

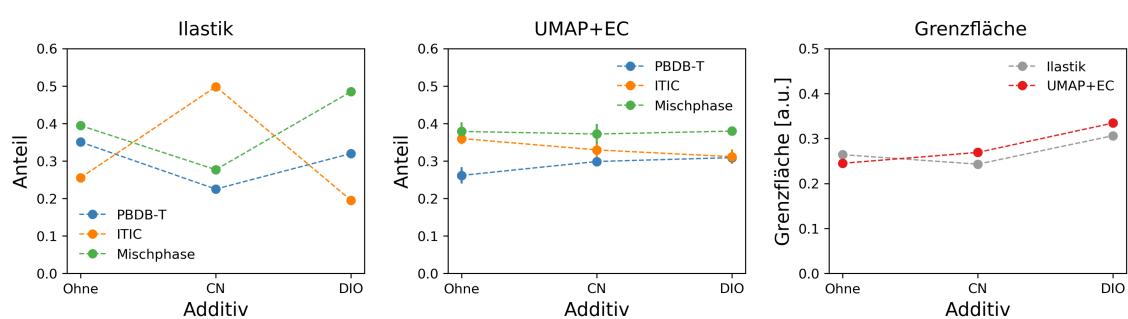


Abb. 6.30: Phasenanteile und Grenzfläche der unterschiedlichen Segmentierungen in Abhängigkeit des Additivs. Fehler UMAP+EC: Fehler des Mittelwertes aus vier Segmentierungen (alle UMAP+EC Segmentierungen in Abb. B.2, Anhang).

räumliche Ausdehnung der segmentierten Mischphase beobachtet. Dies kann auf eine tatsächliche Mischphase hindeuten. Allerdings finden sich auch hier beinahe direkte Übergänge zwischen den benachbarten D- und A-Domänen.

Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde durch die Anwendung von UMAP+EC auf frühere mit Ilastik segmentierte FA- und NFA-Datensätze gezeigt, dass sich stark unterschiedliche Segmentierungen für überwachte und unüberwachte Ansätze ergeben. Aus den unüberwachten Segmentierungen mittels UMAP+EC konnte ein Mischphase in einer P3HT:PCBM-BHJ identifiziert werden. Weiteres Auslagern führt zu ihrer Auflösung und Entmischung der Materialien.

Für die NFA-BHJs aus PBDB-T:ITIC mit den Additiven CN und DIO wurde hingegen eine reine Pseudomischphase identifiziert. Eine definitive Aussage zu einer eventuellen Mischphase in der additivefreien und nicht ausgelagerten BHJ mit größerer räumlichen Ausdehnung konnte nicht getroffen werden. Generell wurde eine deutlich feinere Morphologie der BHJs mit Additiven und Auslagerung festgestellt. Eine Unsicherheit bei der Materialzuweisung bleibt allerdings durch das Projektionsproblem im TEM erhalten.

6.2.3. Diskussion der Ergebnisse

In Abschnitt 6.2.1 und Abschnitt 6.2.2 wurde die unüberwachte Methode EC in Verbindung mit nichtlinearen Dekompositionen eingeführt und an synthetischen Daten validiert. EC ist eine rationalisierte Variante von *Consensus Clustering*, die durch die Vorgabe der Clusteranzahl den Rechenaufwand reduziert, aber dennoch durch eine Ensemblestrategie eine bessere Annäherung an die *Ground Truth* erreicht. Generell ist die Validierung von MSA-Methoden anhand synthetischer Daten mit bekannter *Ground Truth* das übliche Vorgehen zur Etablierung neuer Methoden.^{313,323} Darüber hinaus wurden die synthetischen Daten hier genutzt um systematisch den Einfluss verschiedenen Dekompositionen auf die Segmentierung von TEM-ESI-Spektren zu untersuchen. Dazu wurden diese mit EC zu einem vollautomatischen Ablauf kombiniert. Die Beschneidung der Dekompositions komponenten erfolgte durch die Anisotropiemethode von Potapov und Lubk.³¹³ Diese Methode wurde ursprünglich zur Beschneidung von PCA-Komponenten entwickelt, aber hier erfolgreich auf LLE und UMAP übertragen.

Durch die Parameterstudie an synthetischen Daten konnte gezeigt werden, dass die Signal delokalisation und Mischung an den Grenzen zwischen D- und A-Domänen einen maßgeblichen Einfluss auf die Segmentierung einer Mischphase besitzt. Der Anteil der Pseudomischphase nimmt mit der Signal delokalisation und dem Grenzflächenanteil zu. Daher müssen diese Faktoren in die Interpretation der Segmentierungen von ESI-Spektren unbedingt mit einbezogen werden. Der Anteil der Pseudomischphase in der Segmentierung wird durch lineare und nichtlineare Dekompositionen reduziert. Eine PCA in Verbindung mit EC zeigt keine verbesserte Toleranz gegenüber Rauschen. Dies ist interessant, da eine PCA üblicherweise zur Rauschreduzierung eingesetzt wird.³¹³ Vermutlich vereinfacht die lineare

Dekomposition den Datensatz so stark, dass keine Vorteil mehr durch mehrere Clusterlösungen erreicht wird.

Nichtlineare Dekompositionen bewirken zusätzlich einen klaren Vorteil bei nichtlinearen Einflüssen gegenüber dem direkten Clustern der Spektren und dem Clustern von linearen Dekompositionsergebnissen³⁰⁹. Dieser Vorteil durch nichtlineare Dekompositionen erklärt ebenfalls den Vorteil von Ilastik, das LLE auf ausgewählte Spektren anwendet, gegenüber anderen Segmentierungsmethoden.^{18,21,22,367} Dabei wurden die klar getrennten Cluster in den LLE-Dekompositionen von Ilastik als Hinweis auf eine Mischphase mit diskontinuierlicher Zusammensetzung gewertet. Hier wurde gezeigt, dass diese Strukturen ebenfalls durch eine reine Signaldelokalisation erzeugt werden können. Zusätzlich wurden diese Ergebnisse häufig wegen des überwachten Ansatzes angegriffen. Daher wurden diese experimentellen Daten^{22,367} mit den entsprechenden Segmentierungen mittels UMAP+EC revalidiert.

Dabei zeigten die Segmentierungen stark unterschiedliche Phasenzusammensetzungen – je nachdem, ob diese gemeinsam und überwacht mit Ilastik, getrennt und überwacht mit Ilastik, oder getrennt und unüberwacht mit UMAP+EC erstellt wurden. Die beobachteten Unterschiede ergeben sich aus dem unterschiedlichen Verhalten von überwachten und unüberwachten Ansätzen. Eine gemeinsame Segmentierung der Datensätze ist zu unflexibel um auf die unterschiedlichen spektralen Charakteristika individueller Datensätze zu reagieren. Diese ergeben sich aus den jeweiligen Aufnahmebedingungen und den Proben selbst. Da die ESI-Spektren hier unter ähnlichen Bedingungen aufgenommen wurden, sind die beobachteten Unterschiede vermutlich auf die Proben zurückzuführen. Diese Einflüsse können die Dicke, die Dickenverteilung oder Schwankungen in der Zusammensetzung sein. Dies ist wahrscheinlich, da unterschiedliche Proben für die Auslagerungsserie verwendet wurden und die Proben unterschiedliche Phasenzusammensetzungen zeigen.

Als Kontrollexperiment wird eine gemeinsame Segmentierung der Serie mittels UMAP vorgeschlagen. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit

nicht durchgeführt werden, da in der verwendeten Implementierung von UMAP³²⁷ noch keine zufriedenstellende Einbettung eines Datensatzes in die Dekomposition eines anderen erreicht wurde. Eventuell spiegelt dies die Ungenauigkeit dieses Ansatzes wider. Ebenfalls konnte keine Erklärung für die glatteren Domänengrenzen der gemeinsam und getrennt segmentierten ESI-Spektren gefunden werden.

Erklärungen für die Diskrepanzen zwischen den getrennten Segmentierungen von UMAP und Ilastik können sowohl im überwachten Ansatz als auch der Dekomposition mittels LLE gefunden werden. Durch die Vorauswahl einzelner Spektren wird ein *Bias* eingeführt, der das neue Koordinatensystem der partiellen Dekomposition verzerrt und somit die Komponenten beeinflusst. Bei dem unüberwachten UMAP+EC werden hingegen alle Spektren zur Berechnung der neuen Komponenten herangezogen. Dadurch fehlt dieser *Bias*. Interessanterweise werden partielle Dekompositionen sehr erfolgreich für die Klassifikation verrauschter Bilddaten in der *Single Particle Analysis* der Kryo-EM angewendet.³⁷⁰ Daraus wird geschlossen, dass eine partielle Dekomposition ein potentes Instrument zur Klassifikation (Segmentierung) homogener Proben – eine Grundvoraussetzung für die *Single Particle Analysis* – sein kann. Allerdings führt eine partielle Dekomposition bei signifikanten Variationen innerhalb der Datensätze (z.B. durch Nichtlinearitäten) zu Fehlinterpretationen.

Zusätzlich zum *Bias* durch die partielle Dekomposition verfügt LLE – wie durch die synthetischen Daten gezeigt – über eine deutlich geringere Toleranz gegenüber Rauschen und nichtlinearen Effekten als UMAP. Dafür fehlt der Dekomposition durch UMAP im Unterschied zur Dekomposition durch LLE in Ilastik die klare Trennung in unterschiedliche Cluster. Diese bildeten ursprünglich die Grundlage für die Trennung in P3HT- und PC₆₀BM-reiche Domänen sowie eine Mischphase mit diskontinuierlicher Zusammensetzung.^{18,21} Allerdings wurde durch die synthetischen Daten gezeigt, dass diese Strukturen nicht überinterpretiert werden dürfen (siehe Abb. 6.20).

Der Vergleich zwischen Ilastik und LLE muss allerdings etwas relativiert werden. Sowohl die UMAP+EC als auch die Ilastik Segmentierungen stimmen in allen Fällen mit der Kontrastumkehr der einzelnen ESI-Aufnahmen überein. Der starke Unterschied zwischen den Phasenanteilen in den NFA-Segmentierungen – vor allem der BHJ mit CN – wird auch durch die Größe des ESI-Datensatzes bestimmt. Mit Ilastik können bei reduzierter Rechendauer deutlich größere Bildausschnitte segmentiert werden. Die gezeigten Segmentierungen sind 300×300 Pixel (160×160 nm) große Bildausschnitte aus ca. $1\,000 \times 1\,000$ Pixel (500×500 nm) großen Originalsegmentierungen aus Köntges *et al.* 2020²². Durch die größeren Bildausschnitte nehmen nichtlineare Einflüsse deutlich zu, was sich auf die Segmentierung auswirkt.

Daher liefert Ilastik eine gute Näherung, wenn es um generelle morphologische Charakteristika wie die Domänengröße oder die Domänenform geht. Diese werden kaum durch die Schwankungen der Phasenanteile verfälscht. Betrachtet man eine runde A-Domäne in einem 30×30 nm großen Bildausschnitt, entspricht ein Phasenanteil von 50 % einem Radius von ca. 12 nm. Erhöht sich der Phasenanteil auf 60 %, erhöht sich der Radius auf 13 nm. Dieser geringe Unterschied relativiert ebenfalls die leichten Schwankungen der Phasenanteile der Segmentierungen mittels UMAP+EC (vergl. Fehlerbalken Abb. 6.26 und Abb. 6.30). Daher sind auch mit Ilastik allgemeine Aussagen zur Morphologie möglich. Lediglich die Interpretation mit Hinblick auf genaue Charakteristika wie eine eventuelle Mischphase sind kritisch zu sehen. Dabei erlaubt Ilastik – das durch LLE besser mit nichtlinearen Einflüssen umgehen kann – fundiertere Segmentierungen²², als lineare Ansätze^{302,323} und einfaches *Thresholding*^{266,271}. Durch die unterschiede Rechenaufwand und Aussagekraft bietet sich daher eine Kombination von Ilastik und UMAP+EC an.

Durch die verbesserte Aussagekraft von UMAP+EC in Verbindung mit simulierten TEM-ESI-Spektren konnten neue Einblicke in die Grenzflächen von NFA-BHJs erreicht werden. Die PBDB-T:ITIC-BHJs mit den Additiven DIO und CN zeigen trotz erhöhter Grenzfläche keine erhöhten Mischphasenanteile. Zusätzlich bewegt sich die Dicke der Mischphase typischerweise

unterhalb 1 nm, was klar für eine Pseudomischphase durch Signalmischung spricht. In diese Betrachtung muss ebenfalls eine Singalmischung durch die Überlagerung der Domänen mit einbezogen werden. Besonders bei der BHJs mit DIO treten Domänen im einstelligen Nanometerbereich auf. Dies ist im Vergleich zur Schichtdicke von ca. 30 nm äußerst gering. Eine zuverlässige Segmentierung ist dabei besonders in Anbetracht der geringen energetischen Trennung der Volumenplasmonen von PBDB-T und ITIC erstaunlich. Dass es sich bei der feinen Morphologie dennoch nicht um den Einfluss von Rauschen handelt, wird durch die Größe der Domänen gezeigt. Diese sind zwar nur wenige Pixel breit, bilden aber dennoch Kohärente Domänen. Auch die sie umgebende Pseudomischphase zeigt, dass es sich nicht um das Produkt einzelner verrauschter Pixel handelt. Dies demonstriert die Leistungsfähigkeit der Kombination von ESI-Spektren mit MSA. Die segmentierte Pseudomischphase ist im Falle dieser NFA-BHJs eher als ein Maß für die Unsicherheit der Zuweisung des Pixels zu einer der angrenzenden D- oder A-Domäne zu sehen.

Für die additivfreie BHJ wurde eine eventuelle Mischphase mit einer Ausdehnung von typischerweise 2 nm beobachtet. Da sich ihre Ausdehnung auf der Längenskala der Signaldelokalisation bewegt (vergl. Abb. 5.6), kann hier aber keine definitive Aussage getroffen werden. Auch kann diese nicht aus den Ergebnissen der übrigen Proben hergeleitet werden, da sich die Einflüsse des Auslagern und der Additive nicht trennen lassen. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig. Für FA-BHJs wurde die Existenz von Mischphasen mit diskontinuierlicher Zusammensetzung durch spektroskopische Methoden gezeigt und durch thermodynamische Berechnungen gestützt.^{272,371} Für NFA-BHJs ist hier keine Arbeit bekannt.

Ein weiterer Beweis für das Auftreten einer Mischphase wären klar veränderte Spektren der segmentierten Phasen, die sich nicht als Linearkombination der Spektren der anderen Phasen bilden lassen.¹⁸ Allerdings ist diese Beurteilung aufgrund der Methodik schwierig. Durch die nichtlineare Dekomposition der Spektren entstehen keine Eigenspektren wie bei PCA und ICA oder NMF, die möglicher Weise physikalisch interpretiert werden

können.^{318–320} Daher müssen gemittelte Spektren zur Analyse verwendet werden. Dabei kann sich eine uneinheitliche Verteilung von nichtlinearen Einflüssen unterschiedlich auf die gemittelten Spektren auswirken. Somit würden sich eigentlich durch Linearkombinationen gebildete ungestörte Spektren nicht als solche identifizieren lassen. Dies schließt die von Cai *et al.*³²³ vorgeschlagene Methode zur Identifikation überflüssiger Komponenten in der Segmentierung aus.

Aus physikalischer Sicht ist außerdem durch die Mischung von D- und A-Moleküle ein eher geringer nichtlinearer Einfluss auf die Volumenplasmonen zu erwarten, da diese vor allem von den Molekülen selbst abhängen.³⁷² Allerdings sind hier kaum Studien vorhanden, sodass ein experimenteller Vergleich von Gasphasen- und TEM-EELS sowie DFT-Berechnungen³⁷³ wertvolle Einblicke in die Abhängigkeit ermöglichen würden. Generell ist eine Veränderung der Spektren eher im optischen Bereich zu erwarten, auf den sich die lokale chemische Umgebung auswirkt.^{374,375} Allerdings ist dieser Bereich durch Strahlenschaden und die reduzierte Energieauflösung noch nicht durch TEM-ESI zugänglich.

6.2.4. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass UMAP+EC eine zuverlässigere Segmentierung von TEM-ESI-Datensätzen erlaubt, als bisherige überwachte¹⁸ und unüberwachte³⁰⁹ Ansätze. Die Kombination mit der Parameterstudie an synthetischen Daten erlaubte neue Einblicke in die Grenzflächen von NFA-BHJs. Für PBDB-T:ITIC-BHJs mit den Additiven CN und DIO wurde die segmentierte Mischphase auf Signalmischung zurückgeführt und als Pseudomischphase identifiziert. Dies ist besonders in Verbindung mit zwei Aspekten interessant. In der originären Veröffentlichung von Köntges *et al.*²² wurden an den Domänengrenzen miteinander verbundene PBDB-T- und ITIC-Kristalle beobachtet. Außerdem wurde die Rolle von PBDB-T als Keimbildner für Kristallisation von ITIC hervorgehoben. Beides würde für eine scharfe Grenzfläche zwischen den D- und A-Domänen sprechen. Somit rücken für die Fragestellung der effizienten Ladungstrennung in NFA-BHJs eine eventuelle Mischphase und die damit verbundene energetisch Unordnung in den Hintergrund. Stattdessen treten die Kristallinität und die lokale Ordnung an der Grenzfläche in den Vordergrund. Dies verstärkt die Notwendigkeit, die Kristallinität und die Energienlandschaften an den Grenzflächen hochauflösend abzubilden. Dabei müssen gleichzeitig das Projektionsproblem umgangen sowie der Strahlenschaden reduziert werden.

Hier bietet sich als Ergänzung ULVSEM an, die sowohl einen verringerten Strahlenschaden als auch die Möglichkeit der Extraktion der lokalen elektronischen Eigenschaften durch funktionelle Signale verspricht. Dazu wird im nächsten Kapitel der Grundstein durch die Segmentierung von FA- und NFA-BHJs anhand ihrer ortsaufgelösten SE- bzw- BSE-Spektren gelegt. Außerdem wird die Signalmischung im ULV-Bereich durch die wesentlich erhöhte Oberflächensensitivität verringert, was eine genauere Abbildung von Grenzflächen erlaubt. Die Segmentierungen der ULVSEM-ESI-Spektren erfolgen dabei durch UMAP+EC. Dies zeigt die Vielfältigkeit

dieses MSA-Ansatzes und verspricht seine direkte Anwendbarkeit auf andere multispektrale Datensätze mit nichtlinearen Einflüssen sowohl im Bereich der Elektronenspektroskopie (z. B. STEM-EELS) als auch jenseits der Elektronenspektroskopie.

6.3. Segmentierung von *Bulk-Heterojunctions* mittels ULVSEM-ESI-Spektren

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass Materialkombinationen mit vergleichbaren chemischen Zusammensetzungen und damit geringem Kontrast anhand ihrer ortsaufgelösten Elektronenspektren im ULVSEM diskriminiert werden können. Anhand von SE- bzw. BSE-Spektren wird die Segmentierung von FA-, bzw. NFA-BHJ mit Strukturen auf der Nanometerskala realisiert. Die Diskriminierung der Materialien beruht auf der in Abschnitt 5.3.3 vorgestellten und in Abschnitt 6.2 diskutierten MSA-Methode UMAP+EC. Wie dort gezeigt, spielt die Qualität der Spektren eine übergeordnete Rolle. Daher wird hier auch auf die nicht trivialen experimentellen Herausforderungen eingegangen, die sich aus der Physik der ULVSEM und dem Aufbau des DELTAs ergeben. Anschließend werden die Ergebnisse diskutiert und mit einem Ausblick abgeschlossen.

6.3.1. Voraussetzungen für eine erfolgreiche Segmentierung

Sowohl die ULVSEM, als auch die Elektronenspektroskopie im SEM sind wenig verbreitete Felder. Daher müssen zunächst nicht offensichtliche und nicht literaturbekannte Grundlagen zur beiden Methoden erarbeitet werden. Die Haupteinflüsse, die für eine erfolgreiche Segmentierung beachtet werden müssen sind

- Topographieeffekte,
- Anisochromatizität und
- Kontamination durch Oberflächenadsorbate.

Ausgehend von dem in der Literatur durch Masters *et al.*²⁶⁶ beschriebenen Vorgehen zur Visualisierung der Morphologie von BHJs mittels ESI werden daraus experimentelle Voraussetzungen für eine erfolgreiche Diskriminierung unterschiedlicher Materialien mittels Elektronenspektroskopie im ULVSEM abgeleitet. Im darauf folgenden Abschnitt werden diese Erkenntnisse angewendet um FA- und NFA-BHJs anhand ihrer SE- bzw. BSE-Spektren zu segmentieren. Diese Ergebnisse werden anschließend diskutiert und mit einem Ausblick abgeschlossen.

Für die Interpretation der ULVSEM-Aufnahmen sind die Aufnahmeparameter entscheidend. Daher sind die individuellen Aufnahmeparameter wie Primärenergie, Gitterspannung U , Vergrößerung (k_x), Rastergeschwindigkeit (SS, engl. *Scan Speed*), Helligkeit (B, engl. *Brightness*), Kontrast (C, engl. *Contrast*) und Spannungsschrittweite (dU) in den jeweiligen Abbildungen angegeben.

ESI im SEM: der Literaturweg zur Segmentierung

Masters *et al.*²⁶⁶ verwendeten ESI zur Visualisierung einer P3HT:PC₆₀BM-BHJ bei 1,0 und 2,8 keV Primärenergie. Aus der Differenz der SE-Spektren der reinen Komponenten wurde die Filterspannung für den maximalen Kontrast zwischen beiden Materialien ermittelt. Anhand eines Linienprofils durch die Aufnahme wurden Intensitätsschwellwerte zur Trennung der beiden Materialien und ihrer Mischphase festgelegt.

Dieses Vorgehen wurde hier für eine PTB7:PC₆₀BM-BHJ nachgestellt. Die gemittelten kumulativen Spektren der beiden reinen Referenzschichten und ihrer BHJ sind in Abb. 6.31 gezeigt. Die Differenz beider Referenzspektren wäre bei einer Gitterspannung von -12 V maximal. Hier liegt das Spektrum der BHJ allerdings nicht zwischen denen der beiden Referenzfilme. Daher können die aus den Referenzspektren vorhergesagten Kontraste nicht auftreten. Zusätzlich könnte die Diskriminierung der unterschiedlichen Phasen anhand eines Intensitätsschwellwerts nur durch ein multimodal verteiltes Histogramm gerechtfertigt werden. Dies ist für keine der ESI-Aufnahmen der BHJ gegeben (vergl. Abb. 6.31b).

Der Grund für das Verfehlen dieser beiden Bedingungen ist allerdings eher in der Methode selbst als in den durch die ultraniedrigen Primärenergien geänderten experimentellen Rahmenbedingungen zu suchen. Beide Bedingungen konnten schon von Masters *et al.* im LV-Bereich nicht erfüllt werden. Dies ist besonders interessant, da sie die erste Bedingung (das BHJ-Spektrum muss kontinuierlich zwischen den beiden Referenzspektren liegen) selbst definieren. Dennoch wird sie nicht von den in den *Supporting Information* abgebildeten Spektren erfüllt.

Bei einer Gitterspannung von ca. -5 V liegt das BHJ-Spektrum tatsächlich zwischen den beiden Referenzspektren. Das Histogramm der entsprechenden ESI-Aufnahme der BHJ (Abb. 6.31b) deckt beide Histogramme der Referenzaufnahmen ab. Dies zeigt, dass sich die aus den Referenzspektren

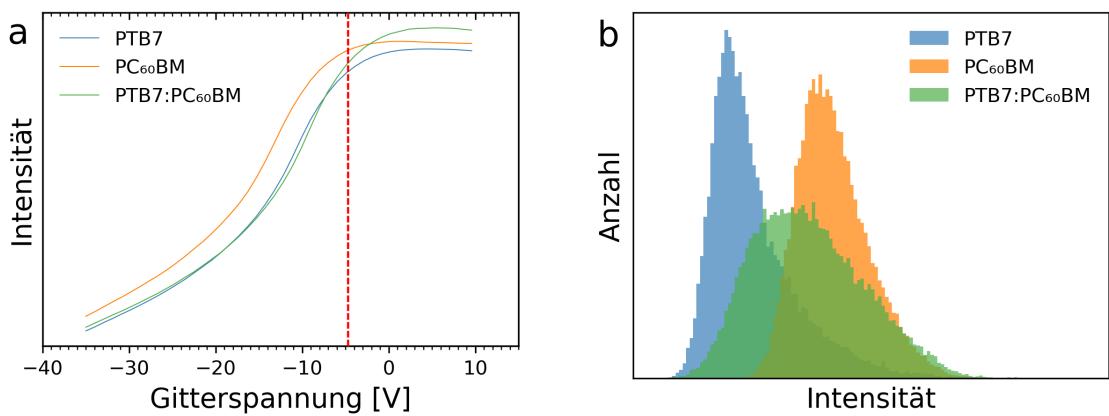


Abb. 6.31: Überprüfung des Vorgehens von Masters *et al.*²⁶⁶ zur Visualisierung einer BHJ mittels ESI im SEM bei 50 eV Primärenergie. (a) Gemittelte kumulative Spektren einer PTB7:PC₆₀BM-BHJ und der reinen Referenzschichten. Rot: Gitterspannung der ESI-Aufnahmen der Histogramme in b. (b) Histogramme der ESI-Aufnahmen bei einer Gitterspannung von -4,9 V. Das BHJ-Spektrum liegt zwischen den Referenzspektren. Parameter für alle Aufnahmen: Primärenergie: 50 eV; dU: 1 V; kx: 300; SS: 8; B: 50,0; C: 29,4; 16 s plasmagereinigt.

erwarteten Kontraste tatsächlich in der ESI-Aufnahme der BHJ wiederfinden könnten. Allerdings zeigt der starke Überlapp der Histogramme der ESI-Aufnahmen der Referenzschichten und das monomodal verteilte Histogramm der BHJ-Aufnahme erneut, dass eine Unterteilung alleine anhand eines Intensitätsschwellwertes nicht möglich ist. Außerdem würde sich der Maximale Kontrast nicht bei der aus den Referenzspektren erwarteten Gitterspannung auftreten. Daher ist eine Diskriminierung der Phasen basierend auf ortsaufgelösten Elektronenspektren mittels MSA notwendig, die nicht auf die Referenzspektren angewiesen ist.

Weiterhin ermöglicht die Auswertung der kompletten ESI-Spektren anstatt einzelner Aufnahmen die Reduzierung von Topographieeinflüssen. Dies wird im folgenden Unterkapitel gezeigt.

Topographieeffekte

Das geringere Wechselwirkungsvolumen sorgt nicht nur für eine höhere Auflösung im ULV-Bereich, sondern auch für geringere Kanteneffekte (siehe Abschnitt 5.2.2). Dies zeigt sich in den SE-Aufnahmen einer PTB7:PC₇₀BM-

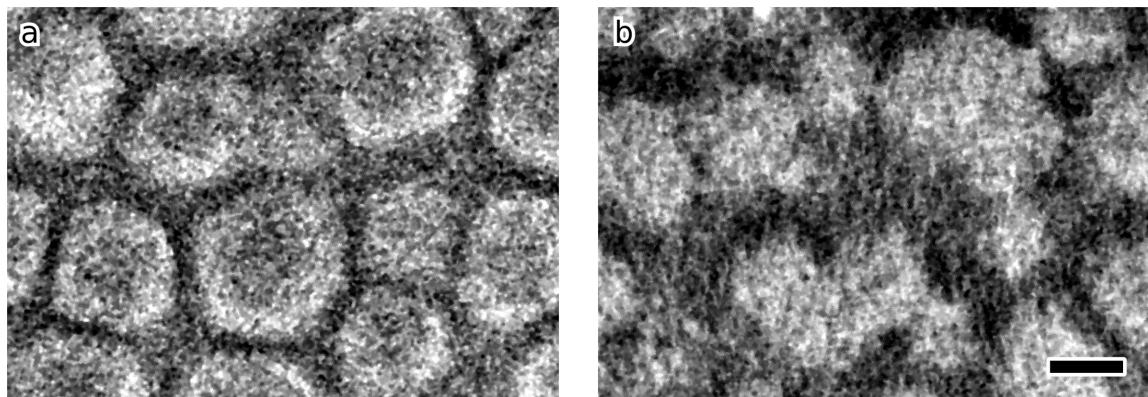


Abb. 6.32: Abbildung einer PTB7:PC₇₀BM-BHJ im LV- und ULV-Bereich. (a) LV-Abbildung (Primärenergie: 1 keV; Gitterspannung: 9,6 V; kx: 100; SS: 8; B: 50,0; C: 30,1). (b) ULV-Abbildung (Primärenergie: 50 eV; Gitterspannung: -0,26 V; kx: 100; SS: 8; B: 50,0; C: 32,0). Probe 16 s plasmagereinigt. Skala: 10 nm.

BHJ bei 1 keV und 50 eV Primärenergie in Abb. 6.32. Bei dieser BHJ bilden sich isolierte PC₇₀BM-Domänen in der PTB7-Matrix.²⁷² Bei 1 keV Primärenergie erzeugen die Kanten der erhabenen PC₇₀BM-Domänen den stärksten Kontrast. Bei 50 eV wirken die PC₇₀BM-Domänen stattdessen homogen heller gegenüber der sie umgebenden PTB7-Matrix.

Obwohl die Kanteneffekte in der ULV-Aufnahme eliminiert sind, ist immer noch eine deutliche Oberflächenstruktur in beiden Phasen sichtbar. Daher werden auch im ULV-Bereich Topographieeffekte nicht vollständig eliminiert. Abb. 6.33 zeigt Aufnahmen einer PBDB-T:ITIC-BHJ aus einer BSE-Spektrumsserie. In den Aufnahmen oben sind Bereiche markiert, die über die gesamte Serie hinweg hell oder dunkel erscheinen, während andere Bereiche variable Kontraste zeigen. Daher werden die markierten Stellen mit einer erhabenen bzw. abgesenkten Topographie in Verbindung gebracht. Wird das Spektrum über das Integral der Intensität über die Energieachse normiert (Abb. 6.33 unten), gleichen sich die Intensitäten dieser Bereiche den umliegenden Gebieten an und der eigentliche Materialkontrast tritt hervor. Dasselbe Vorgehen wird bei ESI-Spektren angewendet um den Dickeneinfluss auf die Intensität der Spektren zu reduzieren.¹⁸ Analog wird hier die Intensitätserhöhung bzw. Intensitätverringerung durch die Topographie reduziert. Dies zeigt den Vorteil ortsaufgelöster Elektro-

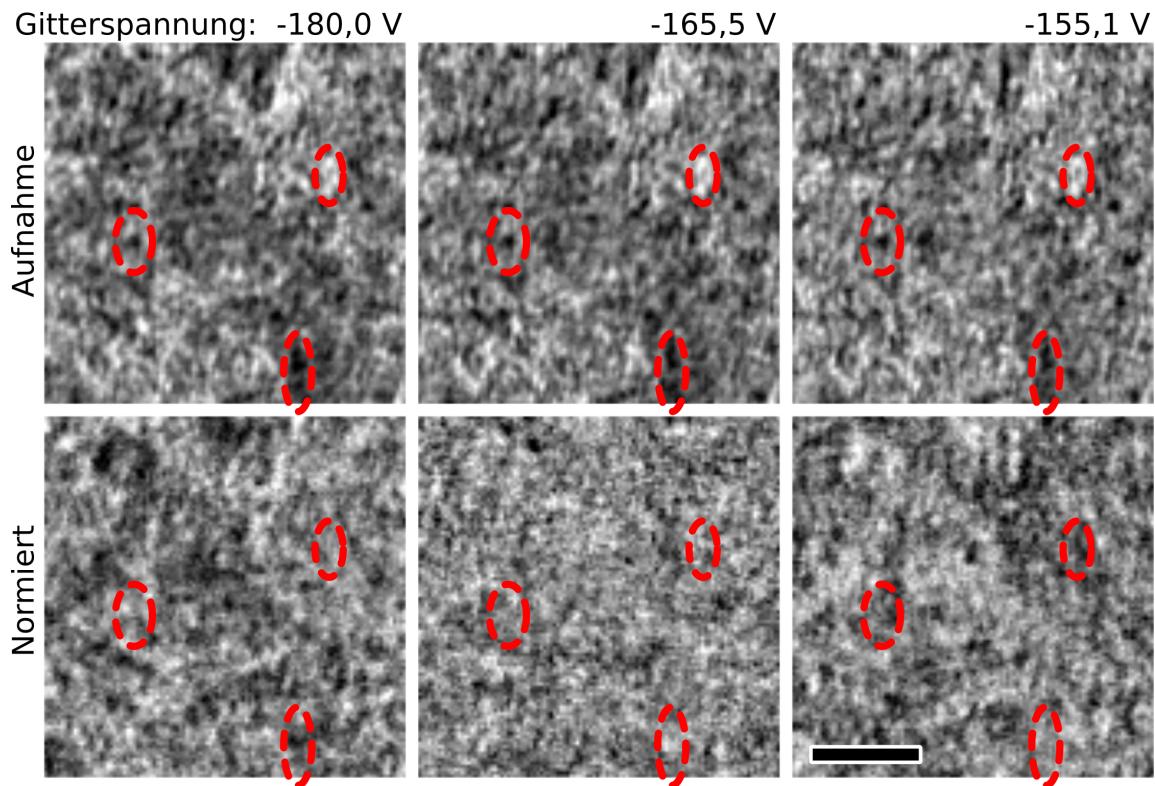


Abb. 6.33: Einzelabbildungen aus der BSE-Spektrumsserie einer PBDB-T:ITIC-BHJ bei 200 eV ohne und mit Intensitätsnormierung. Die roten Markierungen zeigen durch Topographie erzeugte helle und dunkle Strukturen, die sich durch die Normierung auflösen. Parameter: LLR: $23 \times 23, 5 \cdot 10^6$; kx: 200; SS: 8; B: 50,0; C: 35,5. Skala: 20 nm.

nenspektroskopie im Vergleich zu einzelnen ESI-Aufnahmen zur Analyse komplexer Materialsysteme.

Die Normierung verringert zwar den Einfluss von Topographie, erhöht aber den Einfluss von Rauschen. Wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt, ist das Rauschen einer der maßgeblichen Faktoren bei der Segmentierung von hyperspektralen Datensätzen. Durch die künstlich erzeugte Kontrastumkehr bei der mittleren Gitterspannung (siehe Abb. 6.41) erhöhen sich die Auswirkung des Rauschens und verringern den Kontrast der einzelnen ESI-Aufnahmen. Dies ist in Abb. 6.34 gezeigt. Die ESI-Aufnahmen aus derselben Spektrumsserie wie in Abb. 6.33 sind einmal mit und ohne die Rauschreduktion durch LLR gezeigt. Erst mit der Verringerung des Rauschens durch LLR lassen sich die Strukturen in der ESI-Aufnahme aus den normierten Spektren erkennen.

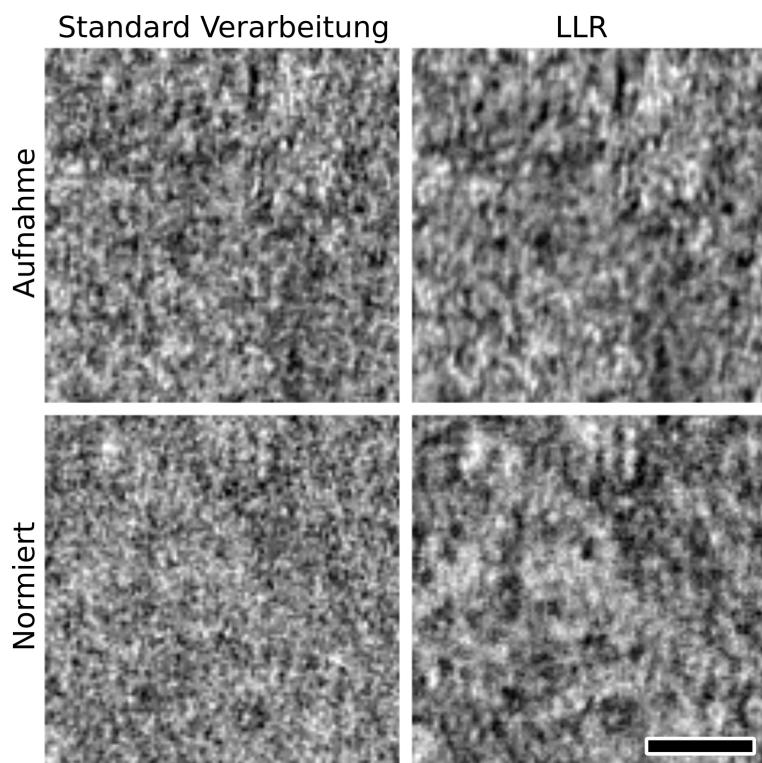


Abb. 6.34: Notwendigkeit des Entrauschenes für die Normierung der ESI-Spektren. Ohne LLR lässt das schlechte SNR kaum Strukturen erkennen (LLR: 23 x 23, $5 \cdot 10^6$; Primärenergie: 200 eV; Gitterspannung: -155,1 V; dU: 2 V; kx: 200; SS: 8; B: 50,0; C: 35,5). Skala: 20 nm.

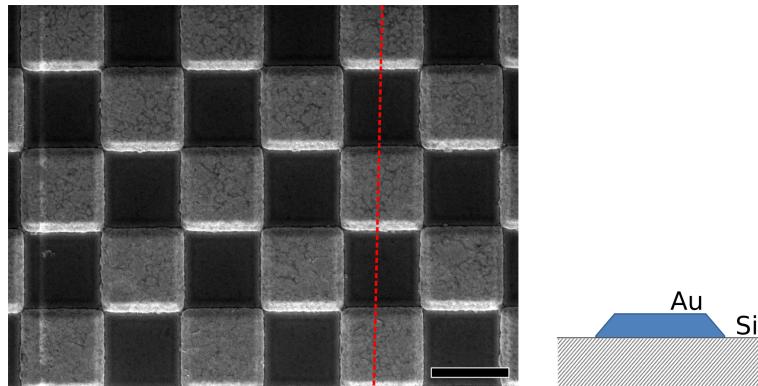


Abb. 6.35: Anisotrope Intensitätsverteilung in Abhängigkeit der OberflächenTopographie. Probe: Au-Quadrat auf Si. Durch den asymmetrischen Strahlengang des DELTAs hängt die Detektionseffizienz stark vom Emissionswinkel der Elektronen ab. Nach unten orientierte Kanten werden dadurch heller, nach oben orientierte dunkler. Ein Detektionsunterschied besteht ebenfalls von links nach rechts. Rechts von der roten Achse erscheinen nach links ausgerichtete Kanten heller und *vice versa*. Primärenergie: 1 keV; Gitterspannung: 0,0 V; dU: 1 V kx: 20; SS: 8; B: 50,0; C: 28,6. Skala: 500 nm. Datenaufnahme zusammen mit J. Eisele.

Bei genauer Betrachtung der PTB7:PC₇₀BM-Aufnahmen in Abb. 6.32 fällt zudem eine anisotrope Intensitätsverteilung relativ zu den PC₇₀BM-Domänen auf. Bei 1 keV Primärenergie erscheinen die nach unten und unten-rechts ausgerichteten Kanten heller als die nach oben ausgerichteten Kanten. Bei 50 eV Primärenergie ist dieser Effekt nicht sichtbar. Stattdessen wirkt die PTB7-Matrix oberhalb der PC₇₀BM-Domänen dunkler. Dies ist auf die Anisochromatizität durch den asymmetrischen Strahlengang des DELTAs zurückzuführen und wird im nächsten Abschnitt beleuchtet.

Anisochromatizität

Die zuvor beschriebene anisotrope Intensitätsverteilung der unterschiedlich ausgerichteten Kanten lässt sich an einer definiert strukturierten Probe betrachten. Abb. 6.35 zeigt die SE-Aufnahme von auf Si aufgedampften Au-Quadraten mit schrägen Außenkanten. Dort erscheinen nach unten ausgerichtete Kanten hell, nach oben ausgerichtete Kanten dunkel. Außerdem zeigt sich ebenfalls eine Anisotropie in horizontaler Richtung. Links der eingezeichneten Achse sind die rechten Kanten heller, rechts davon die linken Kanten. Dies zeigt die Ortsabhängigkeit der Intensitätsanisotropie.

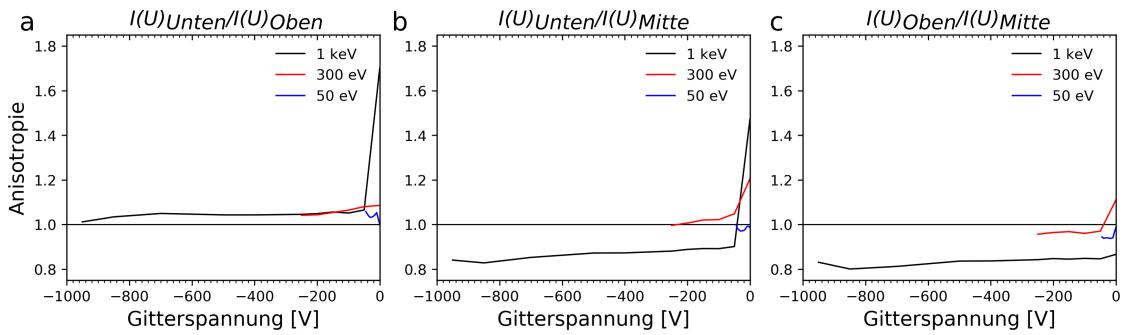


Abb. 6.36: Energieabhängigkeit der Anisotropie. (a) Verhältnis der Intensitäten zwischen unterer und oberer Kante der Goldquadrate. (b) Verhältnis der Intensitäten zwischen unterer Kante und der mittleren Fläche. (c) Verhältnis der Intensitäten zwischen oberer Kante und mittlerer Fläche. Datenaufnahme mit J. Eisele.

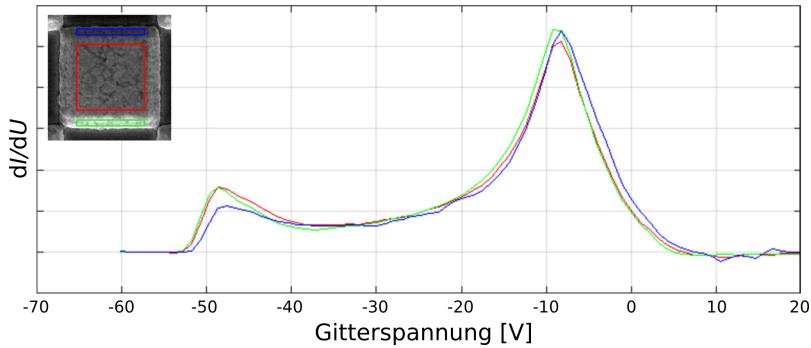


Abb. 6.37: Auswirkung der Anisotropie auf die Spektrumsform. Primärenergie: 50 eV; dU : 1 V; kx : 20; SS: 8; B: 50,0; C: 28,6. Datenaufnahme zusammen mit J. Eisele.

In Abb. 6.36 ist das Verhältnis der Anisotropie zwischen den unterschiedlich ausgerichteten Topographien in Abhängigkeit der Gitterspannung und der Primärenergie abgebildet. Allgemein ist die Intensitätsanisotropie für geringere Primärenergien und im BSE-Bereich geringer. Bei ultraniedrigeren Primärenergien verringert sich auch die Intensitätsanisotropie im SE-Bereich. Dafür wird sie durch die Abschattung an nach oben ausgerichteten Kanten dominiert (vergl. Abb. 6.32b). Da die Intensitätsanisotropie von der Elektronenenergie (Gitterspannung) abhängt, führt sie nicht nur zu einer Intensitätsveränderung der Spektren, sondern auch zu einer Formänderung (siehe differenziertes Spektrum Abb. 6.37). Damit ist diese Intensitätsanisotropie eine Form von Anisochromatizität – ein ortsabhängiger Energiefehler.¹⁹

Für eine verlässliche Segmentierung muss die Anisochromatizität in jedem Fall minimiert werden. Da der Energiefehler ortsabhängig ist, kann sie durch hohe Vergrößerung bzw. kleine Bildausschnitte reduziert werden. Dennoch lassen sich auch bei großen Vergrößerungen (Bsp. Abb. 6.32b) anisotrope Intensitätsverteilungen beobachten. Daher ist es notwendig, die Topographie so weit zu reduzieren, dass keine sichtbaren Artefakte wie helle nach unten ausgerichtete Kanten oder Abschattungen an nach oben ausgerichteten Kanten auftreten. Nur so kann eine durch Anisochromatizität fehlerhafte Segmentierung vermieden werden (vergl. Einfluss von Anisochromatizität und Mehrfachstreuung in Abb. 6.2.1). Dies gilt besonders für die SE-Spektren, bei denen sich die Topographie stärker auf die Anisochromatizität auswirkt als auf die BSE-Spektren. Diese Artefakte lassen sich jedoch klar durch ihre deutliche Ausrichtung in den ESI-Aufnahmen erkennen. Ein Beispiel ist in Abb. 6.38 gezeigt. Die SE-Aufnahmen zeigen einen starken Intensitätsgradienten und Abschattungen, die sich mit der Gitterspannung ändern. In den BSE-Spektren derselben Probe lässt sich ein derartiger Gradient nicht erkennen. Auch bei 50 eV Primärenergie (andere Probe) ist ein spannungsabhängiger Gradient in den SE-Aufnahmen zu erkennen.

Dennoch können die Topographieeinflüsse auch in SE-Spektrumsserien durch Normierung reduziert werden, sofern diese keinen sichtbaren Gradien-ten oder Abschattungen aufweisen (siehe Abb. 6.44). Dies legt nahe, dass die Anisochromatizität erst ab einer gewissen Rauigkeit signifikant wird.

Kontamination durch Oberflächenadsorbate

Durch die erhöhte Oberflächensensitivität ergibt sich nicht nur der Vorteil einer erhöhten Auflösung, sondern auch neue experimentelle Herausfor-derungen. So wurde bei den untersuchten BHJs beobachtet, dass ein Kontrast erst nach einer gewissen Bestrahlungsdauer eintritt. Zuvor ist eine homogene Fläche sichtbar. In SE-Aufnahmen ist diese typischerweise hell, in BSE-Aufnahmen dunkel. Der zeitlich verzögerte auftretende Kontrast

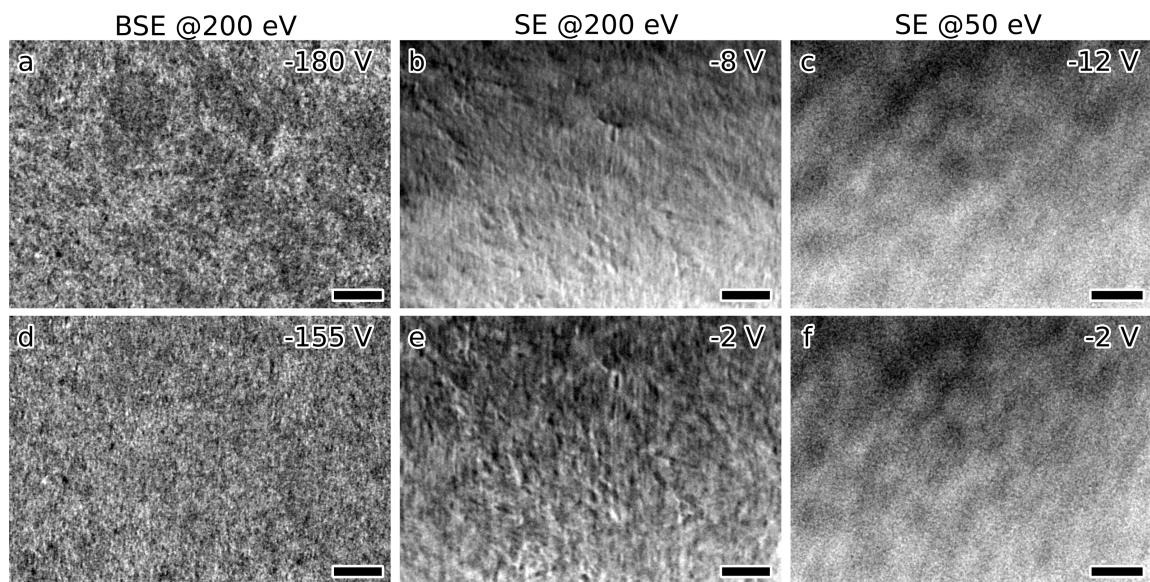


Abb. 6.38: Unterschiedliche Einflüsse der Anisochromatizität auf die SE- und BSE-Spektren in Abhängigkeit der Primärenergie (oberhalb angegeben) und Gitterspannung (im Bild angegeben). (a, b, d, e) PBDB-T:ITIC-BHJ, 30 min bei 140 °C ausgelagert (c, f) PTB7-TH:ITIC-BHJ mit DIO als Additiv. Aufnahmeparameter für alle Aufnahmen: kx: 200; SS: 8; B: 50,0; Skala: 20 nm. Individuell: C: 35,5 (a, d), C: 29,6 (b, e), C: 30,2 (c, f).

stimmt mit den Beobachtungen anderer ULVSEM-Untersuchungen überein.³⁰⁷ Abb. 6.39 zeigt SE-Aufnahmen einer reinen ITIC-Schicht bei 200 eV Primärenergie. Abb. 6.39a zeigt nach dem zweiten Aufnahmezyklus bei SS 4 eine beinahe homogene Fläche. Nach 45 s kontinuierlicher Aufnahme ist eine dunkle Fläche innerhalb des hellen, homogenen Rands sichtbar. Diese Beobachtung wird durch eine Adsorbatschicht aus Kohlenwasserstoffen an der Probenoberfläche erklärt, die auch im Hochvakuum des SEMs vorhanden ist.²⁹² Wird das Wechselwirkungsvolumen bei geringen Primärenergien klein genug, stammt das Signal nicht aus der Probe, sondern ausschließlich aus der Adsorbatschicht an der Oberfläche.

Im SEM, LVSEM und TEM werden diese Kohlenwasserstoffe zusammen mit den Kohlenwasserstoffen aus dem Restgas des Vakuums in der Mikroskopkammer durch den Elektronenstrahl auf der Probenoberfläche quervernetzt. Dadurch bildet sich eine wachsende Kontaminationsschicht, die die Abbildung beeinflusst. Die Kohlenwasserstoffe werden dabei ständig durch Oberflächendiffusion nachgeliefert.²⁹² Im ULV-Bereich konkurriert dieser

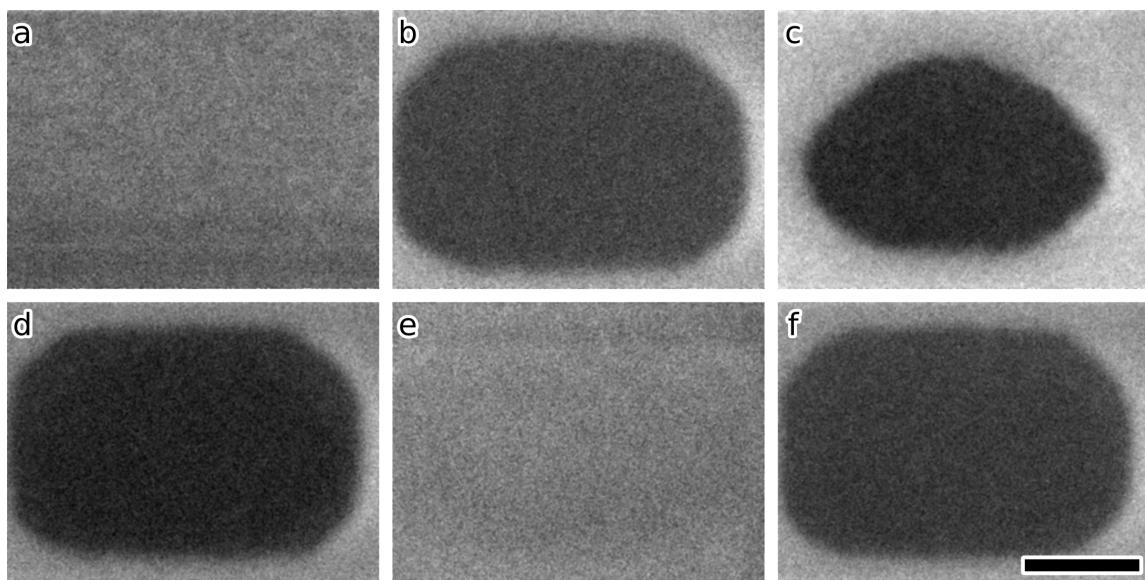


Abb. 6.39: Dynamische SE-Aufnahmen an der selben Stelle zur Verdeutlichung der Diffusion von im ULVSEM sichtbaren Oberflächenadsorbaten. (a) Geschlossene Adsorbatschicht nach zwei Aufnahmezyklen bei SS 4. (b) Gleichgewicht nach 45 s Aufnahme bei SS 4. (c) Gleichgewicht nach weiteren 45 s bei SS 6. (d) Gleichgewicht nach erneuten 45 s Aufnahme bei SS 4. (e) Geschlossene Adsorbatschicht nach 60 s Bestrahlungspause. (f) Gleichgewicht nach erneuten 45 s Aufnahme bei SS 4. Die Intensität wurde für alle Aufnahmen einheitlich angepasst. Primärenergie: 200 eV; Gitterspannung: 0,0 V; kx: 200; B: 46,6; C: 30,9; Skala: 100 nm.

Kontaminationsaufbau mit der durch den Elektronenstrahl verursachten Desorption der Adsorbate.³⁷⁶

Dass es sich bei der hier beobachteten hellen Schicht tatsächlich um Oberflächenadsorbate handelt, die an der Oberfläche durch Oberflächendiffusion mobil sind, kann mit dem dynamischen Experiment in Abb. 6.39 gezeigt werden. Ausgehend von der geschlossenen Fläche in Abb. 6.39a stellt sich nach ca. 45 s kontinuierlicher Aufnahme ein Gleichgewicht zwischen der Desorption der Adsorbate aus dem abgebildeten Ausschnitt der Probe und der Oberflächendiffusion in diesen hinein ein (Abb. 6.39b). Somit wird die dunkle, freie ITIC-Fläche von der hellen Adsorbatschicht umrahmt. Wird die Rastergeschwindigkeit verlangsamt (Abb. 6.39c), werden die Adsorbate weniger häufig desorbiert und ein längerer Diffusionsweg vom Rand der abgerasterten Region in das Innere dieser Region ist möglich. Somit verschiebt sich das Gleichgewicht zu einem breiteren Kontaminationsrahmen. Gleichzeitig wirkt die ITIC-Fläche aber dunkler, was für eine vollständigere Adsorbatentfernung spricht. Wird die ursprüngliche schnellere Rasterge-

schwindigkeit wieder eingestellt (Abb. 6.39d), verschiebt sich auch das Gleichgewicht wieder zurück zu einer größeren adsorbatfreien Fläche. Wird die Probe für einige Zeit nicht bestrahlt (Abb. 6.39e), schließt sich die Adsorbatschicht wieder. Bei erneuter Bestrahlung wird das ursprüngliche Gleichgewicht wieder eingestellt (Abb. 6.39f).

Als Konsequenz der überlagernden Adsorbate können die Aufnahmen nur im adsorbatfreien Ausschnitt verwertet werden.

Zusammenfassung der experimentellen Voraussetzungen

Zusammenfassend lassen sich die folgenden experimentellen Leitlinien für eine möglichst exakte Segmentierung durch ESI-Spektren im DELTA-ULV-SEM formulieren:

- Eine Segmentierung anhand von ESI-Spektren ist der Segmentierung anhand einzelner ESI-Aufnahmen vorzuziehen, da ...
 - ... eine Segmentierung anhand von Intensitätsschwellwerten nur in Ausnahmefällen mit multimodal verteilten Histogrammen gerechtfertigt ist.
 - ... die ESI-Aufnahmen von Materialkombinationen nicht die aus den Referenzspektren erwarteten Kontrastverhältnisse widerspiegeln.
 - ... topographische Intensitätseinflüsse den Materialkontrast überlagern.
- ESI-Spektren sollten über die Gesamtintensität normiert werden um Topographieeffekte zu reduzieren.
- Ist die Oberflächenrauigkeit zu groß, wird die Anisochromatizität dominant und die Intensitätsunterschiede können nicht mehr durch eine Intensitätsnormierung beseitigt werden. ESI-Spektren, die entsprechende Artefakte mit erkennbarer Intensitätsanisotropie oder Intensitätsgradienten aufweisen, können nicht verwertet werden.

- Nur adsorbatfreie Bildausschnitte enthalten die Materialinformation und können ausgewertet werden.

6.3.2. Segmentierung mittels ortsaufgelöster Elektronenspektroskopie

Die folgenden Segmentierungen zur Visualisierung der Morphologie von FA- und NFA-BHJs erfüllen die zuvor definierten experimentellen Voraussetzungen. Abb. 6.40a zeigt die Segmentierung einer PBDB-T:ITIC-BHJ anhand von ortsaufgelösten, kumulativen BSE-Spektren bei 200 eV Primärenergie. Die Segmentierung beruht dabei auf der Kombination von UMAP und EC. Abb. 6.40b und c zeigen einzelne ESI-Aufnahmen aus der normierten BSE-Serie. Die gekennzeichneten Kontrastumschläge zwischen den Aufnahmen bei der minimalen und maximalen Gitterspannung zeigen, dass die Segmentierung tatsächlich auf spektralen Unterschieden beruht. Dies zeigt sich in den entsprechend gemittelten Spektren (Abb. 6.41). Neben den Donor- und Akzeptordomänen wurde eine eventuelle Mischphase segmentiert. In Analogie zu den TEM-ESI-Spektren wurden Segmentierungen mit unterschiedlichen UMAP-Parametern erstellt. Diese weichen marginal voneinander ab (siehe alle Segmentierungen Abschnitt B.4, Anhang).

Die Segmentierung gemittelten BSE-Spektren zeigen sehr ähnliche normierte und nicht normierte kumulative Spektren (siehe Abb. 6.41a und c). Auch die nicht normierten gemittelten Spektren zeigen eine Kontrastumkehr, allerdings bei etwas höheren Gitterspannungen. Diese Ähnlichkeit spiegelt sich auch in den ESI-Aufnahmen wider, die dementsprechend ähnliche Kontraste zeigen. Dies gilt besonders für die Aufnahmen bei niedriger Gitterspannung (Abb. 6.40b und e). Dementsprechend ähneln sich die Segmentierungen der normierten (Abb. 6.40a) und nicht normierten (Abb. 6.40d, Falschfarben) BSE-Spektrumsserien. Die Unterschiede sind durch den Topographiebeitrag zu erklären, der durch die Normierung reduziert wird (siehe Abb. 6.33).

Abb. 6.43 zeigt die gemittelten Spektren aus einer TEM-Referenzsegmentierung. Ab einem Energieverlust von ca. 20 eV dominiert das Verlustsignal durch die Anregung des ITIC-Volumenplasmons. In der Theorie zeigt der

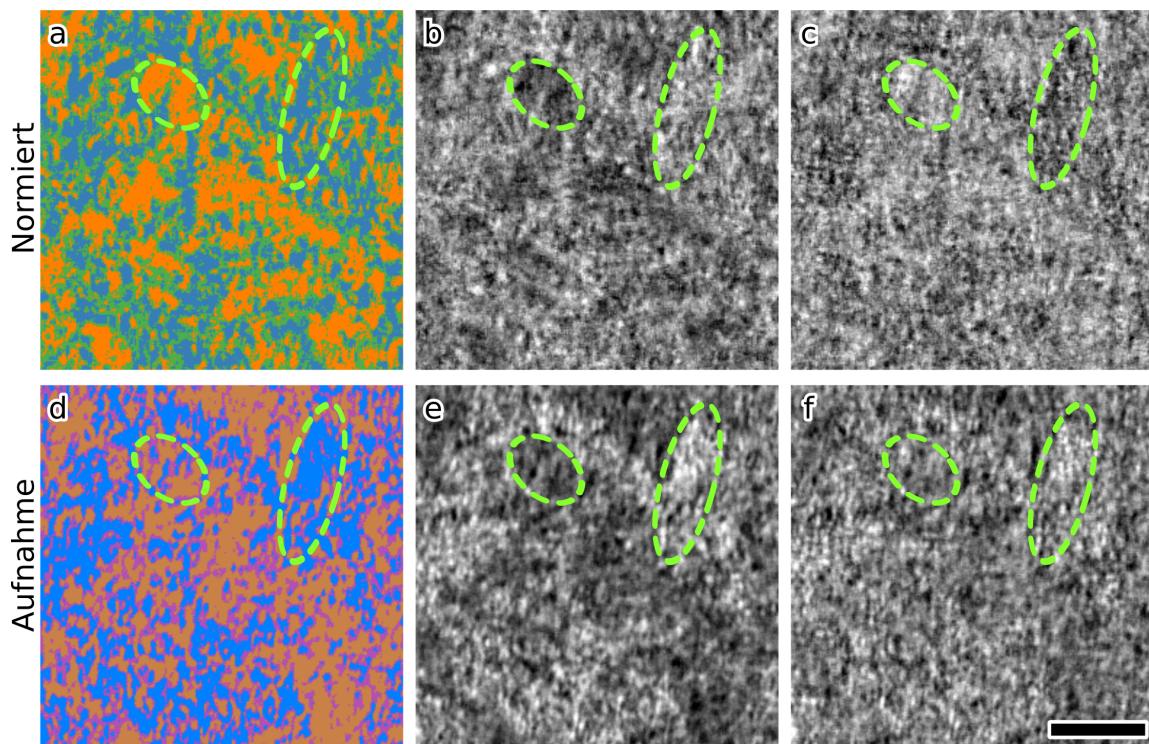


Abb. 6.40: Segmentierung einer PBDB-T:ITIC-BHJ durch UMAP+EC ortsaufgelöster BSE-Spektren. (a) Segmentierung anhand der normierten Spektrumsserie. Die Alternativsegmentierungen mit unterschiedlichen UMAP-Parametern befinden sich in Abb. B.13, Anhang. (b, c) ESI-Aufnahme aus der normierten Spektrumsserie bei -180,0 V bzw. -155,1 V Gitterspannung. Die hellgrünen Markierungen zeigen besonders deutliche Kontrastumschläge. (d) Segmentierung anhand der nicht normierten Spektrumsserie in Falschfarben. (e, f) ESI-Aufnahmen aus der normierten Spektrumsserie bei -180,0 V bzw. -155,1 V Gitterspannung. 30 min bei 140 °C ausgelagert. Primärenergie: 200 eV; LLR: 23x23, $9 \cdot 10^6$; Primärenergie: 200 eV; Gitterspannung: 180,0 bis -155,1 V; dU: 2 V; kx: 200; SS: 8; B: 50,0; C: 35,5; Skala: 20 nm.

Niederverlustbereich der TEM-EELS und der SEM-BSE-Spektren dieselben Verlustsignale (siehe Abschnitt 5.2.1).²⁹² Der Energieverlust von 20 eV entspricht bei 200 eV Primärenergie einer Gitterspannung von -180 V. Die gemittelten nicht normierten BSE-Spektren zeigen für diesen Energieverlustbereich deutlich unterschiedliche Intensitätsverläufe. Entsprechend der aus den TEM-EELS-Spektren erwarteten inelastischen Streuung steigt das den ITIC-Domänen zugeordnete kumulative BSE-Spektrum stärker an als das den PBDB-T-Domänen zugeordnete Spektrum.

Ein direkter Vergleich zwischen den TEM- und ULVSEM-Spektren ist aufgrund des starken Rauschens der differenzierten BSE-Spektren nicht möglich. Dennoch lässt sich in den BSE-Spektren die zu erwartende systematische Tendenz mit einer höheren Intensität des ITIC-Signals erkennen.

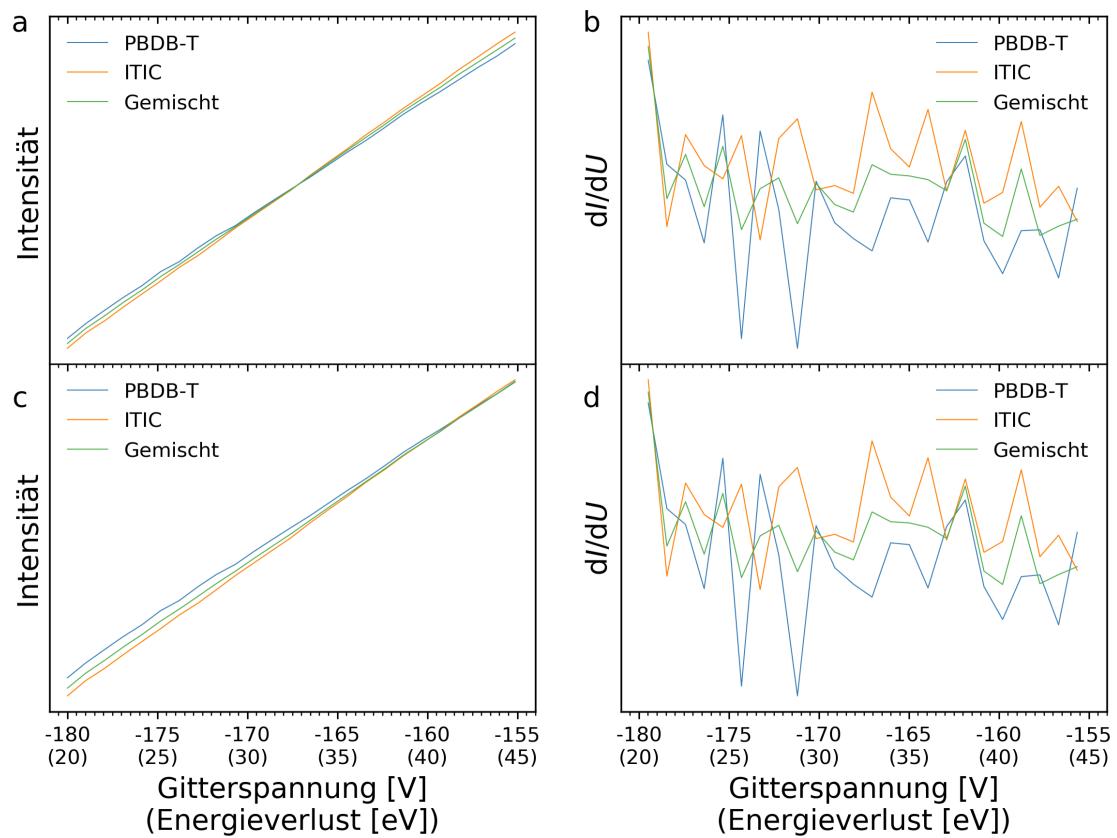


Abb. 6.41: Gemittelte BSE-Spekturen aus der Segmentierung in Abb. 6.40. (a, b) Normierte Spektrums-
serien. (c, d) Nicht normierte Spektrumsserien.

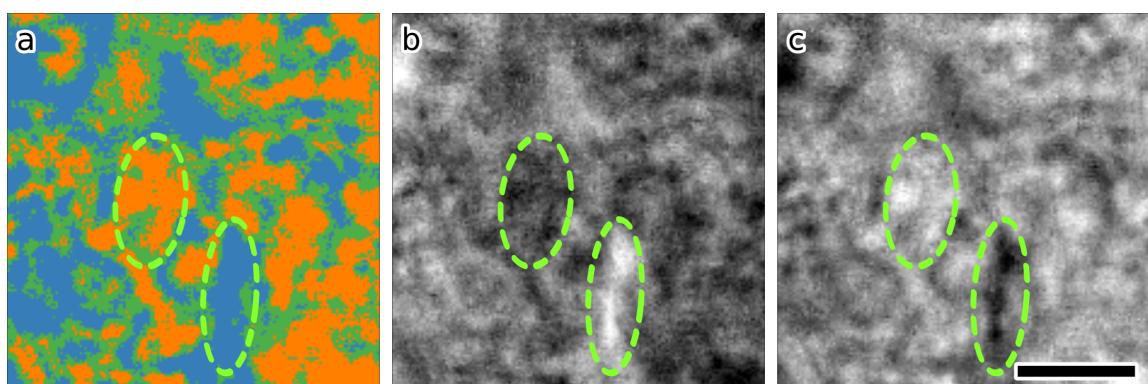


Abb. 6.42: Segmentierung einer zu Abb. 6.40 analog hergestellten BHJ durch UMAP und EC ihrer TEM-
ESI-Spekturen. (a) Segmentierung. (b, c) ESI-Aufnahmen bei 15 bzw. 35 eV. Verwendete ESI-Aufnahmen
zwischen 10 und 41 eV. 30 min bei 140 °C ausgelagert; LLR: 23 × 23, $3 \cdot 10^6$; Skala: 100 nm. Daten: M.
Pfannmöller, Vorbearbeitung: W. Köntges.

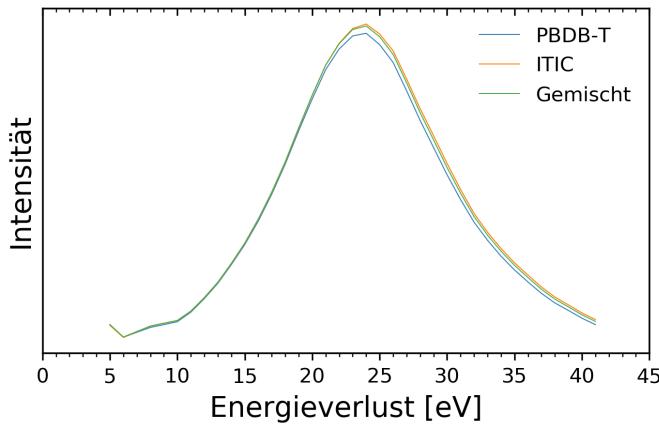


Abb. 6.43: Entsprechend Abb. 6.42 gemittelte TEM-ESI-Spektren. Daten: M. Pfannmöller, Vorbearbeitung: W. Köntges.

Abb. 6.44 zeigt die Segmentierung einer PTB7:PC₆₀BM-BHJ anhand von ortsaufgelösten, kumulativen BSE-Spektren bei 50 eV Primärenergie. Ansonsten wurde die Segmentierung analog zur PBDB-T:ITIC-BHJ durchgeführt. Dementsprechend sind einzelne ESI-Aufnahmen aus der normierten Serie bei maximaler bzw. minimaler Gitterspannung (Abb. 6.44b bzw. c) mit Kontrastumkehr zwischen den Domänen gezeigt. Die Kontrastumkehr spiegelt sich ebenfalls in den gemittelten Spektren (Abb. 6.45) wider.

Auf Grundlage der Referenzspektren (Abb. 6.31) wurden die helleren Domänen der PC₆₀BM-reichen Phase und die dunkleren Domänen der PTB7-reichen Phase zugeordnet. Abb. 6.44d (Falschfarben) zeigt die Segmentierung der nicht normierten Spektrumsserie. Diese ist ähnlich, jedoch ergeben sich genau wie bei den BSE-Spektren leichte Unterschiede durch die Topographieeinflüsse. Eindeutige Abschattungen oder helle Kanten, die auf Einflüsse durch Anisochromatizität hindeuten würden, sind jedoch nicht erkennbar.

Abb. 6.46 bzw. Abb. 6.42 zeigen die Referenzsegmentierungen analoger PTB7:PC₆₀BM- und PBDB-T:ITIC-BHJ anhand von TEM-ESI-Spektren. Die unterschiedlichen abgebildeten Längenskalen erschweren einen Vergleich. Dennoch finden sich die in den ULVSEM-Segmentierungen auftretenden Längenskalen in den TEM-Segmentierungen wieder. Für die

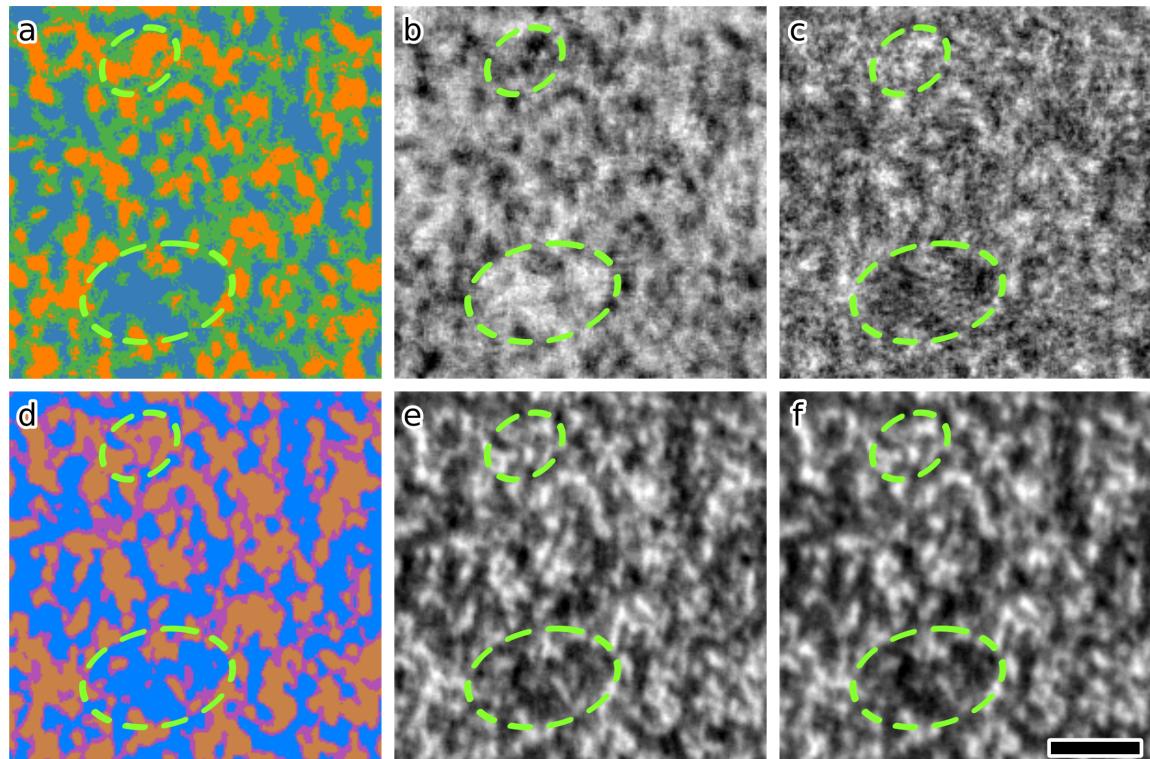


Abb. 6.44: Segmentierung einer PTB7:PC₆₀BM-BHJ durch UMAP+EC ortsaufgelöster SE-Spektren. (a) Segmentierung anhand der normierten Spektrumsserie. Die Alternativsegmentierungen mit unterschiedlichen UMAP-Parametern befinden sich in Abb. B.14, Anhang. (b, c) ESI-Aufnahme aus der normierten Spektrumsserie bei -16,0 V bzw. -0,4 V Gitterspannung. Die hellgrünen Markierungen zeigen besonders deutliche Kontrastumschläge. (d) Segmentierung anhand der nicht normierten Spektrumsserie in Falschfarben. (e, f) ESI-Aufnahme aus der nicht normierten Spektrumsserie bei -16,0 V bzw. -0,4 V Gitterspannung. Primärenergie: 50 eV; LLR: 23 × 23, 10⁷; Primärenergie: 200 eV; Gitterspannung: 16,0 bis -0,4 V; dU: 1 V kx: 300; SS: 7; B: 50,0; C: 29,4; Skala: 10 nm; 16 s bei 50 W Luftplasmagereinigt.

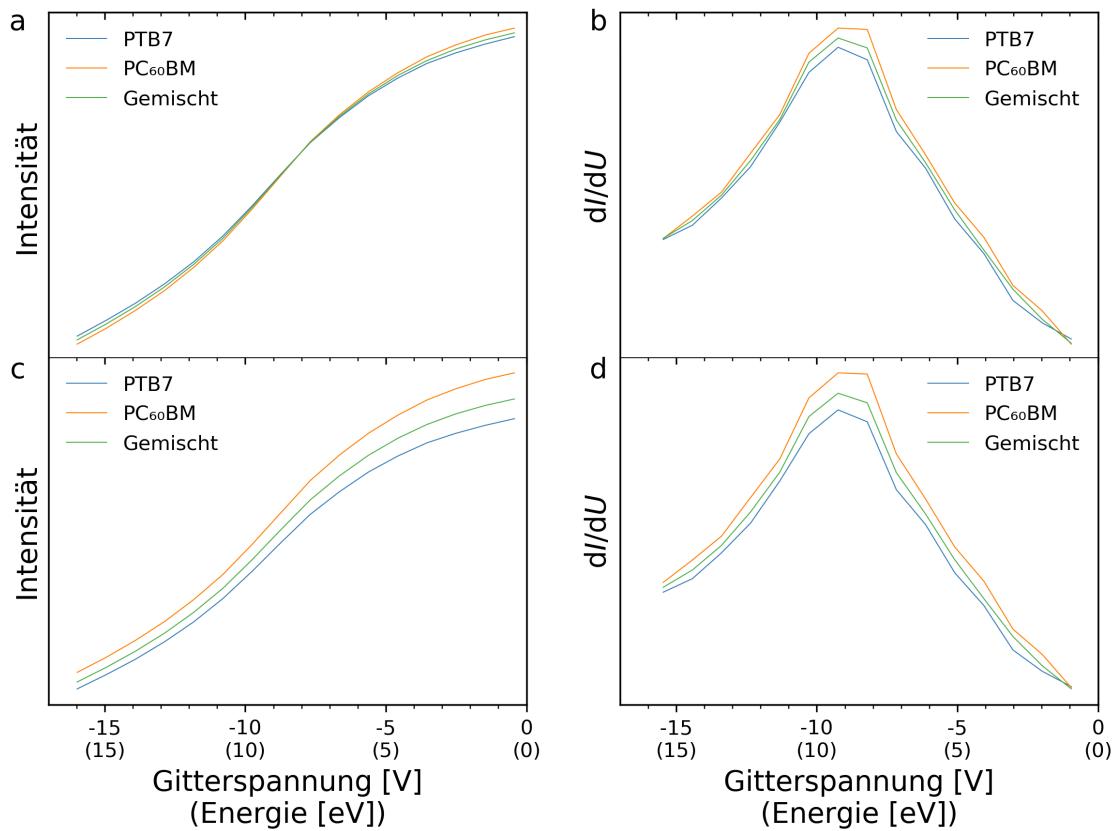


Abb. 6.45: Gemittelte kumulative (links) und differenzierte (rechts) SE-Spektren aus der Segmentierung in Abb. 6.44. (a, b) Normierte Spektrumsserien. (c, d) Nicht normierte Spektrumsserien.

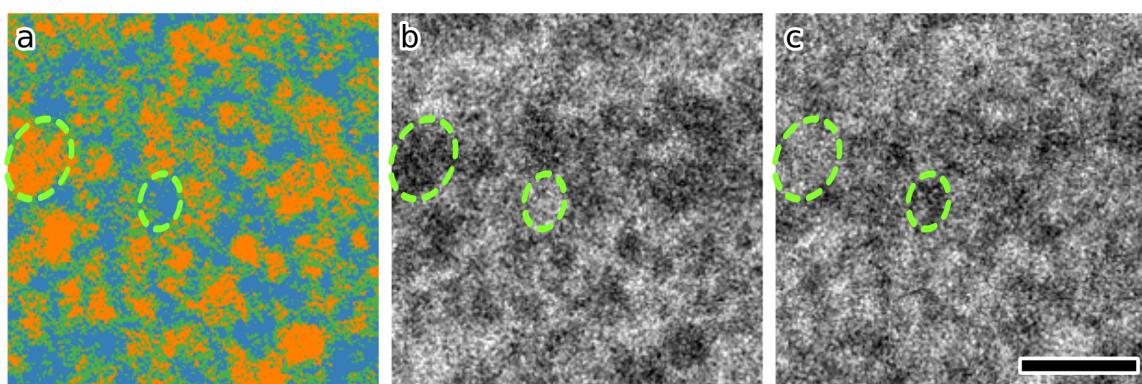


Abb. 6.46: Segmentierung einer zu Abb. 6.40 analog hergestellten BHJ durch UMAP und EC ihrer TEM-ESI-Spektren. (a) Segmentierung. (b, c) ESI-Aufnahmen bei 19 bzw. 27 eV Energieverlust. Verwendete ESI-Aufnahmen zwischen 2 und 35 eV. Skala: 100 nm. Daten und Segmentierung: M. Pfannmöller nach Pfannmöller *et al.* 2011¹⁸.

ULVSEM-Segmentierungen fällt jedoch eine deutlich detailreichere Struktur auf. In den TEM-Segmentierungen sind derart feine Substrukturen nicht zu finden. Dies zeigt die Vorteile der ULVSEM gegenüber der TEM. In der TEM wird die Probeninformation in ein zweidimensionales Bild projiziert, wodurch das Signal in z-Richtung gemittelt wird. Somit besteht besonders für dicke Proben die Gefahr, die Signale kleiner Domänen zu verlieren. In der ULVSEM wird dies durch die Oberflächensensitivität vermieden, wodurch auch kleine Domänen visualisiert werden können.

6.3.3. Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Kombination von UMAP und EC ebenfalls auf die Segmentierung von BHJs anhand ihrer ULVSEM-ESI-Spektren übertragen werden kann. Sowohl die Elektronenspektroskopie im SEM als auch die ULVSEM sind bisher kaum verbreitet. Dementsprechend existiert wenig experimentelles Vorwissen zum Arbeiten mit ESI im ULV-Bereich. Die vorliegende Arbeit trägt dazu bei, diese Lücke zu schließen. Zusätzlich führt die Bauweise des Prototypenmikroskops DELTA zu weiteren experimentellen Herausforderungen. In Abb. 6.3.1 wurden daher Voraussetzungen für die erfolgreiche Segmentierung von BHJs mittels ULVSEM-ESI-Spektren im DELTA definiert. Diese werden im folgenden Abschnitt gemeinsam mit den ermittelten Segmentierungen von FA- und NFA-BHJs diskutiert.

Voraussetzungen für eine erfolgreiche Segmentierung

Ausgehend von dem Literaturvorgehen zur Segmentierung einer FA-BHJ wurden in Abschnitt 6.3.1 experimentelle Voraussetzungen für eine erfolgreiche Segmentierung von BHJs anhand von ortsaufgelösten SE- und BSE-Spektren erarbeitet. Zunächst wurde gezeigt, dass das auf einzelnen ESI-Aufnahmen basierte Vorgehen von Masters *et al.*²⁶⁶, bei dem die aus den SE-Spektren erwarteten Kontraste ausgenutzt werden, keine korrekte Segmentierung liefern kann. Hauptgründe sind die monomodale verteilten Histogramme der ESI-Aufnahmen und die Abweichung des BHJ-ESI-Spektrums von der erwarteten Position zwischen beiden Referenzspektren. Gründe für die unerwartete Lage des BHJs-Spektrums können Misch- und Kontakteffekte sein. Dies schließt die Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor sowie zwischen Donor, Akzeptor, anderen funktionellen Schichten der Solarzelle und dem Mikroskop ein.^{377,378} Die entstehenden

Potentiale führen zu einer Verschiebung der Spektren und veränderten SE-Ausbeute.^{295,296,304,377}

Die monomodal verteilten Histogramme der ESI-Aufnahmen, die eine Trennung der Phasen durch Intensitätsschwellwerte verbieten, sind auf Rauschen und die Überlagerung der Materialkontraste mit Topographieeffekten zurückzuführen. In Abb. 6.3.1 und Abb. 6.3.1 wurde gezeigt, dass Topographieeffekte und Anisochromatizität eng miteinander verknüpft sind. Oberhalb einer gewissen Rauigkeit wird die Anisochromatizität verstärkt und die Spektren sind für die Auswertung unbrauchbar. Unterhalb dieser Rauigkeit wirken sich Topographieeffekte vor allem auf die Intensität der ESI-Aufnahmen aus und überlagern den Materialkontrast. In diesem Fall kann der Topographieeinfluss durch eine Intensitätsnormierung innerhalb der ESI-Spektrumsserie reduziert werden. Dies trifft auf die Anisochromatizität nicht zu.

Die Anisochromatizität selbst ist kein genereller ULVSEM-Effekt, sondern wird durch den asymmetrischen Strahlengang des DELTAs verursacht (siehe Abb. 5.11, Abschnitt 5.2, Seite 93). Durch ihn hängen die Detektionseffizienz und Energiefilterung vom Emissionswinkel ab, was die Topographieabhängigkeit der Anisochromatizität erklärt. Die Reduzierung der Anisochromatizität ist besonders im Kontext der MSA-Auswertung der ortsaufgelösten Elektronenspektren unerlässlich, da diese Methoden nach den stärksten spektralen Unterschieden diskriminieren. Überwiegt die Anisochromatizität, beruht die Segmentierung nicht auf den spektralen Unterschieden der Materialien, sondern auf der Orts- und Topographieabhängigkeit der Spektren.

Weiterhin beeinflussen die Art des Signals und die Primärenergie die Anisochromatizität. Generell ist sie für das BSE-Signal geringer. Die Primärelektronen werden zwischen Objektiv und Probe abgebremst. Dementsprechend werden die BSEs und SEs auf ihrem Weg zum Objektiv beschleunigt und vom Strahlteiler auf den Weg durch das Gitter zum Detektor geschickt. Je höher die Primärenergie ist, um so höher ist der Energieunterschied zwischen den SEs (<50 eV) und den BSEs, deren Energie näher an der Primärenergie

liegt. Je stärker die kinetische Energie der Elektronen von der Primärenergie abweicht, um so unpräziser werden die Elektronen von der Elektronenoptik auf das Gitter und den Detektor gelenkt. Durch die unterschiedlichen Pfade durch das Gitter ergibt sich der beobachtete Energiefehler.

Da der Energieunterschied zwischen der Energie der SEs und der Primärenergie mit der Primärenergie abnimmt, nimmt auch die Anisochromatizität im ULV-Bereich ab. Zum einen wird die Energiedifferenz zwischen Primärenergie und den SEs geringer. Zum anderen wird die Topographieabhängigkeit der SE-Emission im ULV-Bereich geringer (siehe Abb. 5.17, Abschnitt 5.2, Seite 103). Dennoch lässt sich dadurch die Anisochromatizität nicht komplett eliminieren. Die Anisochromatizität im ULV-Bereich wird besonders von den Abschattung im BSE-Bereich dominiert. Eine erste Möglichkeit die Anisochromatizität zu reduzieren wäre die Rauigkeit der Probe unterhalb des Schwellwerts zu halten, ab dem sie signifikant wird. Dieser Schwellwert sollte in einer weiterführenden Arbeit quantifiziert werden.

Die Anisochromatizität ist vermutlich nicht statisch. Für hochauflösende Aufnahmen müssen für unterschiedliche Proben, Arbeitsabstände, Kontaktpotenziale, Probenufladungen und Primärenergien unterschiedliche optimierte Einstellungen für die Stigmatoren, die Objektivblende und den Strahlendurchgang durch das Objektiv gefunden werden. Da durch diese jeweils veränderten Strahlengänge auch der Weg der SEs und BSEs zum Detektor verändert wird, wirken sich diese elektronenoptischen Einstellungen auf die Anisochromatizität aus. Auch muss die optische Langzeitstabilität des verwendeten Prototypenmikroskops noch untersucht werden. Eventuell lassen sich auch günstigere elektronenoptische Einstellungen finden, die die Anisochromatizität reduzieren.

Eine weitere, für die ULVSEM relevante Beobachtung ist der starke Materialkontrast zwischen Donorpolymer und Fullerenen in PTB:PC₇₀BM-BHJs (siehe Abb. 6.32). Ob dieser deutliche Materialkontrast allein auf das Wegfallen des starken Kantensignals oder auf die veränderten Kontrastmechanismen³⁰⁷ zurückzuführen ist, muss weiter untersucht werden. Dies ist besonders im Hinblick auf den generell geringen Kontrast zwischen den

beiden kohlenstoffbasierten Materialien²⁵¹ interessant und könnte auch für andere, in der Elektronenmikroskopie schwer unterscheidbare Materialkombinationen ausgenutzt werden.

Ein Effekt, der im ULV-Bereich zum Materialkontrast beitragen könnte, ist die resonante Anregung der Probenatome oder -moleküle durch die Primärelektronen. Wird eine Resonanz erzeugt, führt dies zu stark veränderten SE- und BSE-Emissionen.³⁷⁹ Dadurch können sogar optisch verbotene Übergänge angeregt werden.³⁸⁰ Dies würde einen weiteren Kontrastmechanismus erschließen, der der konventionellen LVSEM nicht offen steht.

Der Materialkontrast wird in den ULVSEM Aufnahmen durch Oberflächenadsorbate überlagert, die durch die hohe Oberflächensensitivität sichtbar werden. Im SEM, LVSEM und TEM werden diese aus Kohlenwasserstoffen zusammengesetzten Adsorbate durch den Elektronenstrahl auf der Probenoberfläche polymerisiert. Die Kohlenwasserstoffe werden durch Oberflächendiffusion ständig zu bestrahlten Stelle transportiert, sodass eine Kontaminationsschicht aufgebaut wird.²⁹² Im ULV-Bereich konkurriert dieser Kontaminationsaufbau mit der durch den Elektronenstrahl verursachten Desorption der Adsorbate.³⁷⁶ Als Mechanismus wird die multielektronenstimulierte Zersetzung der Adsorbate mit anschließender elektronenstimulierter Desorption vorgeschlagen.^{376,381}

Aufgrund der beobachteten Desorption der Adsorbate kann nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, dass sich auch innerhalb der adsorbatfreien Fläche eine wachsende Kontaminationsschicht aufbaut, die die ESI-Spektren verfälscht. Da aber ein Hauptanteil dieser Kontamination durch die Quervernetzung der auf der Oberfläche diffundierenden Adsorbate gebildet wird²⁹², kann davon ausgegangen werden, dass dieser Beitrag auf der augenscheinlich adsorbatfreien Fläche gering ist. Dies muss aber noch durch eine quantitative Untersuchung bestätigt werden.

Es wurde gezeigt, dass der Anteil des adsorbatfreien Ausschnitts von der Aufnahmezeit abhängt. Diese bestimmt die Diffusionszeit, bis die Adsorbate erneut entfernt werden. Ein weiterer Einfluss ist die Oberflächendiffusions-

geschwindigkeit der Adsorbate. Diese ist proben- und adsorbatsabhängig. D.h. die sie wird durch die physikalische Wechselwirkung der Adsorbate mit der Probenoberfläche und die Zusammensetzung der Adsorbate beeinflusst. Für kleine und schwach wechselwirkende Moleküle kann eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit erwartet werden als für größere und stärker wechselwirkende Moleküle.³⁸² Außerdem hat die Probenherstellung durch z.B. Lösungsmittelrückstände oder Additive einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Adsorbate – ebenso wie die Atmosphäre mit der die Probe innerhalb und außerhalb der Vakuumkammer in Kontakt kommt.²⁹² Auch die Affinität zwischen den verfügbaren Molekülen und der Probe bestimmt die Zusammensetzung der Adsorbate.³⁸² Zusätzlich bestimmt der Bildausschnitt die Größe und Reinheit der adsorbatfreien Fläche, da dieser die Elektronendosis pro Fläche und die Diffusionslänge zum Mittelpunkt der freien Fläche bestimmt.

Die beschriebenen Abhängigkeiten führen zu einem komplexen Verhalten der Adsorbate und verhindern eine genaue Kontrolle. Mögliche Ansätze zur Reduktion der Adsorbate und eventueller Kontamination im Bildbereich wären die Reinigung der Atmosphäre und der Probe durch Plasmaätzen. Die könnte bei empfindlichen Materialien jedoch zur Schädigung führen. Alternativ könnte sich die Oberflächendiffusion als thermisch aktiver Prozess effektiv durch Kühlen der Probe steuern lassen.³⁸² Dabei sollte nur so viel wie nötig und so wenig wie möglich gekühlt werden. Kryogene Temperaturen würden beispielsweise zu einer Eisschicht auf der Probe führen und die Probe ggf. verändern. Außerdem führt eine Temperaturverringerung an sich zu erhöhter Adsorption.³⁸² Daher sollte die Temperatur nur so weit reduziert werden, dass die Oberflächendiffusion ausreichend verlangsamt wird, um einen brauchbaren adsorbatfreien Bildausschnitt zu erreichen.

Alle bisher diskutierten Effekte müssen bei der Segmentierung unterschiedlicher Materialien im ULVSEM berücksichtigt werden. Die erfolgreichen Segmentierungen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Segmentierung mittels ortsaufgelöster Elektronenspektroskopie

Anhand von ortsaufgelösten SE- und BSE-Spektren konnte eine Segmentierung von BHJs im DELTA-ULVSEM erreicht werden. Die segmentierten Strukturen befanden sich in beiden untersuchten Materialsystemen auf der einzähligigen Nanometerskala. Dies zeigt die Vorteile der Kombination aus ULVSEM und Elektronenspektroskopie hinsichtlich der erreichten Auflösung und der Diskriminierung von Materialkombinationen mit geringem Kontrast.

Bei der Segmentierung einer FA-BHJ mittels ortsaufgelöster BSE-Spektren (Abb. 6.40) wurde die Primärspannung so gewählt, dass der SE- und BSE-Bereich auch im ULVSEM-Bereich klar trennbar sind. Der Vergleich zwischen den ESI-Aufnahmen aus den normierten und nicht normierten Spektrumsserien zeigte ähnliche Kontraste. Dadurch kann von einer Segmentierung anhand von spektralen Unterschieden der unterschiedlichen Materialien ausgegangen werden. Diese beruhen für die ULVSEM-Spektren auf unterschiedlichen Energieverlusten im Niederverlustbereich.²⁹² Ein direkter Vergleich zwischen den ULVSEM-BSE- und den TEM-EEL-Spektren konnte aufgrund des starken Rauschens, was durch die Differenzierung der kumulativen Spektren verstärkt wird, nicht erreicht werden. Dennoch sollten die BSE-Spektren generell auf den selben Energieverlusten wie die EEL-Spektren beruhen. Erst ab Primärenergien < 10 eV dominieren Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen die inelastische Streuung über die Plasmonanregungen.³⁰⁴ Dennoch herrscht im ULVSEM-Bereich starke Mehrfachstreuung vor, die die Form der Spektren beeinflusst.²⁹⁶ Daher ist aktuell noch nicht absehbar, ob die charakteristischen EELS-Maxima auch in den ULVSEM-BSE-Spektren beobachtet werden können.

Ebenso wie die BSE-Spektren zeigt die Segmentierung durch die ortsaufgelösten SE-Spektren einer FA-BHJ deutliche Ähnlichkeiten zwischen den beiden normierten und nicht normierten Spektrumsserien (Abb. 6.44). Dass tatsächlich der Materialkontrast und nicht der Topographieeinfluss die Spek-

tren und damit die Segmentierung bestimmt, wird aus den Histogrammen der einzelnen ESI-Aufnahmen ersichtlich (Abb. 6.31b). Das Histogramm der BHJ ist im Vergleich zu den Referenzfilmen deutlich verbreitert und deckt den gesamten Intensitätsbereich der beiden Referenzen ab. Zusätzlich wurde im ULVSEM-Bereich ein starker Materialkontrast zwischen PTB7 und Fullerenderivaten beobachtet (siehe Abb. 6.32).

Für die NFA-BHJs konnte zwar eine Segmentierung anhand der BSE-Spektren, nicht aber anhand der SE-Spektren erreicht werden. Dies ist auf die ungünstigere Topographie der Proben in Verbindung mit der erhöhten Topographiesensitivität der SEs und der damit verbundenen Anisochromatizität zurückzuführen (siehe Abb. 6.38). Ob eine Segmentierung von NFA-BHJs auch mit ortsaufgelösten SE-Spektren möglich ist, muss noch gezeigt werden. Da die SE-Spektren von Halbleitern von ihrer Bandlücke und der Elektronenaffinität abhängen (Abschnitt 5.2.1), ist dies aber wahrscheinlich.

Zusätzlich eröffnet dieser Zusammenhang die theoretische Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften der BHJs anhand ihrer SE-Spektren lokal auf der Nanometerskala zu bestimmen. Dies setzt drei notwendige Schritte voraus. Zum einen muss die Anisochromatizität reduziert werden. Dazu muss entweder eine Probenpräparation gefunden werden, die eine ausreichend geringe Rauigkeit erreicht, oder die Anisochromatizität muss durch elektronenoptische Anpassungen reduziert werden. Zum anderen muss die Energiespreizfunktion des Spektrometers bestimmt werden, sodass die Spektren entfaltet werden und die elektronischen Eigenschaften extrahiert werden können. Außerdem müssen geeignete Modelle für die SE-Spektren im ULV-Bereich entwickelt werden. Aktuelle Modelle sind aufgrund der erhöhten Mehrfachstreuung nicht gültig.²⁹⁶ Auch hier bieten MSA eine Möglichkeit sowohl mit der Anisochromatizität, als auch mit der Energiespreizfunktion des Spektrometers und der Mehrfachstreuung umzugehen. All diese Einflüsse könnten, wie von Eisele *et al.* 2019³⁸³ beschrieben, in einem *Bayesian Inference*-Ansatz bedacht werden.

6.3.4. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Materialkombinationen mit geringem Kontrast durch ortsaufgelöste Elektronenspektroskopie und ULVSEM auf der unteren Nanometerskala diskriminiert werden können. Dies ist weit unterhalb der bisher mittels MSA erreichten Auflösung³⁰² und zeigt das Potential des DELTA-ULVSEM durch die Kombination aus Elektronenspektroskopie, ultraniedrigen Primärenergien und der Korrektur von sphärischer und chromatischer Aberration.

Insgesamt sind sowohl ULVSEM, als auch die ortsaufgelöste Spektroskopie im SEM ein wenig entwickeltes Feld.^{300,307,376} Dies verdeutlicht die Wichtigkeit der hier erzielten Ergebnisse um diese Methoden weiter zu etablieren. Dazu wurden in der vorliegenden Arbeit experimentelle Voraussetzungen für eine erfolgreiche Segmentierungen definiert (Abb. 6.3.1) und alte Standards²⁶⁶ überholt. Außerdem konnten insgesamt kleinere Materialdomänen besser visualisiert werden als mittels TEM-ESI. Dies betrifft sowohl die direkte Referenzmessung als auch die Untersuchungen in Abb. 6.2.2. Dies schafft nicht nur eine wichtige Basis für weitere Arbeiten mit dem Prototypenmikroskop DELTA, sondern auch für die ortsaufgelöste Elektronenspektroskopie und die ULVSEM im Allgemeinen.

Ausgehend von dieser Basis sind folgende Verbesserungen notwendig oder denkbar. Zunächst sollte die Anisochromatizität reduziert werden. Dies kann durch eine geeignete Probenpräparation mit verringelter Topographie erreicht werden. Erste Versuche zur Glättung der Oberfläche durch einen fokussierten Ionenstrahl (Daten nicht gezeigt) waren nicht erfolgreich. Vermutlich erzeugen die implantierten Ga-Ionen lokale E-Felder, die das Fokussieren des Strahls im ULV-Bereich verhindern. Eine schonendere Methode wäre das Argon-Cluster-Ätzen, mit dem an BHJs eine Rauigkeit von ca. 2 nm erreicht wurde.²⁵⁸ Ob diese Rauigkeit unterhalb der Anisochromatizitätsgrenze der SE- und BSE-Aufnahmen liegt und oder weiter

reduziert werden kann, müsste zunächst untersucht werden. Zusätzlich würde Argon-Cluster-Ätzen das Erstellen von Tiefenprofilen erlauben und dabei die elektronische Struktur empfindlicher Materialien erhalten.²⁵⁸

Auf Dauer sollten aber elektronenoptische Veränderungen vorgenommen werden, die die Anisochromatizität reduzieren. Dies ist besonders im Hinblick auf die SE-Spektren notwendig, die stärker von der Anisochromatizität betroffen sind. Dafür bieten sie die Möglichkeit, die lokalen elektronischen Eigenschaften auf der Nanometerskala zu extrahieren. Dies könnte einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Ladungstrennung in der Mischphase und an den Grenzflächen von BHJs leisten (vergl. Abschnitt 4.2.2 und Folgende).

Um die lokalen elektronischen Eigenschaften präzise zu extrahieren und die Segmentierungen zu verbessern, sollte ebenfalls versucht werden, die Auflösung weiter zu erhöhen. Im SEM wird die Auflösung durch das Informationsvolumen und den Strahldurchmesser bestimmt. Im ULVSEM sind Informationsvolumen und Wechselwirkungsvolumen quasi identisch (siehe Abschnitt 5.2.2). Zur Auflösungserhöhung könnten die daraus resultierenden Punktspreizfunktionen zur Entfaltung der ESI-Aufnahmen verwendet werden. In einem ersten Schritt wäre zunächst die Entfaltung mit der Punktspreizfunktion durch den Strahldurchmesser sinnvoll. Diese hängt anders als das Wechselwirkungsvolumen nicht von der Probe ab.

Ein weiterer, bisher nicht diskutierter Einfluss auf die Auflösung der ESI-Spektrumsserien ist durch die Registrierung der einzelnen ESI-Aufnahmen gegeben. Anders als bei ESI im TEM kommt durch die Rasterbewegung im SEM eine zusätzliche Verzerrung hinzu. Bei gleichzeitiger Probenbewegung führt dies zu einer Scherung der Aufnahme. Bei nicht konstanter Probenbewegung und langsamer Rastergeschwindigkeit sogar zu einer mehrfachen Scherung. Diese kann durch eine affine Transformation¹⁸ oder andere gängige Transformationen³⁸⁴ nur teilweise ausgeglichen werden. Daher empfiehlt es sich schnelle Rastergeschwindigkeiten zu verwenden und dafür mehrere Aufnahmen pro Gitterspannung zu mitteln um trotzdem ein ausreichendes SNR zu erreichen. Dabei ist zu beachten, dass die Rastergeschwindig-

keit durch das sich eintellende Gleichgewicht zwischen Desorption und Oberflächendiffusion der Adsorbatschicht nicht immer frei gewählt werden kann.

Ein weiterführender Ansatz wäre die Verwendung eines energiedispersen Detektors, der die Spektrenaufnahme in einem einzelnen Bildzyklus erlaubt. Dies lässt auch positive Einflüsse auf das SNR der Spektren erwarten, da die Differenzierung der kumulativen Spektren, die das Rauschen verstärkt, wegfällt. Außerdem würde durch die geringere Anzahl der Bildzyklen die Elektronendosis und damit der Strahlenschaden nochmals deutlich reduziert. Dies ist besonders im Hinblick auf die Extraktion der lokalen elektronischen Eigenschaften relevant.

7. Perspektiven

In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur-Eigenschaften-Wechselwirkung von Energiematerialien anhand ihrer funktionellen Signale elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei wurden sowohl wichtige Erkenntnisse zum Verständnis der Funktionsmaterialien erlangt als auch bestehende Methoden verbessert und neue eingeführt. In diesem abschließenden Kapitel werden diese Ergebnisse in einen breiteren Kontext gestellt und Empfehlungen für fortführende Arbeiten abgeleitet.

Magnesium / Magnesiumhydrid: Verbesserung der Dehydrogenierung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kavitätenbildung durch Mg-Diffusion als primärer Degradationsmechanismus der durch Elektronenstrahlolithographie hergestellten NP identifiziert. Durch Elektronentomographie wurde ein starker Einfluss des Substrats auf die Kavitäten festgestellt. Eine nanolamellare Mischung von $(301)_{\beta}$ -Zwillingen und $\gamma\text{-MgH}_2$ führt zur beschleunigten Dehydrogenierung der NP. Dieses Phasengemisch bildete sich intrinsisch während der Hydrogenierung. In Verbindung mit der anisotropen Struktur der NP wurde ein Mechanismus zur Bildung des metastabilen $\gamma\text{-MgH}_2$ hergeleitet. Das kombinierte Wissen um die Degradation der NP und den Entstehungsmechanismus von $\gamma\text{-MgH}_2$ ist ein wichtiger Schritt in Richtung

zyklen stabiler Mg-NP mit verringriger Dehydrogenierungstemperatur zur Feststoffspeicherung von Wasserstoff und für dynamische plasmonische Anwendungen.

Daraus resultierend muss in einer weiterführenden Arbeit ein NP-Design gefunden werden, das gleichzeitig die Degradation der NP verhindert und die wiederholte Erzeugung von $\gamma\text{-MgH}_2$ erlaubt. Dies ist eine besondere Herausforderung, da beide Mechanismen mit der Volumenreduktion und -ausdehnung während der (De)Hydrogenierung zusammenhängen. Für die Bildung des $\gamma\text{-MgH}_2$ ist die mechanische Beschränkung der NP notwendig, um Druckspannung aufzubauen. Diese mechanische Beschränkung führt allerdings ebenfalls zur Kavitätenbildung während der Dehydrogenierung. Beides voneinander zu trennen ist nicht trivial. Der beobachtete Einfluss des Substrats auf die Kavitätenbildung macht ihre Kontrolle durch Grenzflächeneffekte zu einem vielversprechenden Ansatz.

Der in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Mechanismus ist der erste bekannte Mechanismus zur Bildung von $\gamma\text{-MgH}_2$ aus $\beta\text{-MgH}_2$. Bisher wurde die mechanische Erzeugung von $\gamma\text{-MgH}_2$ ^{15,163–165} sowie die spontane Bildung während der Hydrogenierung von elektrochemisch abgeschiedenen Mg-NP¹⁶² zwar beobachtet, aber noch nicht erklärt. Es muss untersucht werden, ob der hier vorgeschlagene Mechanismus ebenfalls zutrifft. Besonders im letzten Fall könnten dadurch die Designprinzipien für NP mit selbst erzeugendem $\gamma\text{-MgH}_2$ präzisiert und erweitert werden.

Um die Dehydrogenierungstemperatur von MgH_2 weitestmöglich zu reduzieren, sollte die Stabilisierung von $\gamma\text{-MgH}_2$ mit anderen Ansätzen kombiniert werden. Eine thermodynamische Verbesserung durch Nanostrukturierung ist nicht zu erwarten. Diese trägt nur zu kinetischen Verbesserungen bei. Ebenfalls kann keine thermodynamische Destabilisierung durch elastische Spannungen erwartet werden. Ein geringer Einfluss wird durch Grenzflächeneffekte erzielt. Der größte zusätzliche Beitrag zur thermodynamischen Destabilisierung wird durch die Legierung mit anderen Elementen erwartet. Daher sollten weiterführende Arbeiten den Einfluss von Legierungselementen auf die γ -Phase betrachten. Dies könnte sich direkt auf die Stabilität

von $\gamma\text{-MgH}_2$ als auch auf seinen Phasenanteil auswirken. Durch die Reproduzierbarkeit der verwendeten NP bieten sich diese für eine systematische Untersuchung an. Diese sollten idealerweise durch DFT-Simulationen^{134,135} rationalisiert werden. Von diesen wird erwartet, dass sie in Zukunft zu einer immer systematischeren Materialentwicklung führen werden.³⁸⁵

Ladungstrennung in NFA-BHJs

Für die NFA-BHJs aus PBDB-T:ITIC mit DIO und CN wurde nach einer Auslagerungsdauer von 15 min eine Mischphase anhand der Segmentierung von TEM-ESI-Spektren mit UMAP+EC ausgeschlossen. Für dasselbe System ohne Additiv und ohne Auslagerung konnte keine eindeutige Aussage getroffen werden, da der segmentierte Grenzflächenbereich im Bereich der Signaldelokalisation lag. Im Falle einer Pseudomischphase kann diese Verbreiterung auch durch eine vertikale Entmischung in Verbindung mit der z-Projektion im TEM erzeugt werden. Dies muss weiter untersucht werden. Dazu könnten Elektronentomographie²⁷⁴ oder ULVSEM verwendet werden. Die TEM-Segmentierungen und ULVSEM-Segmentierungen der PBDB-T:ITIC-BHJs formen gemeinsam ein konsistentes Bild. Im letzten Fall wurden viele vereinzelte ITIC-Domänen mit Durchmessern von wenigen Nanometern beobachtet. Die segmentierte Pseudomischphase lag dabei in den breitesten Bereichen unterhalb von 1,5 nm – normalerweise deutlich unter 1 nm mit teilweise direkten Übergängen zwischen den D- und A-Domänen. Damit befindet sich die Auflösung der Segmentierung im molekularen Bereich. ITIC-Moleküle nehmen in dünnen Schichten, je nach Anordnung, Abstände von 0,75 bis 2,25 nm (Mittelpunkt zu Mittelpunkt) ein.^{22,386} Der kristalline $\pi\text{-}\pi$ -Abstand beträgt 0,37 nm.³⁸⁶ Für dieses NFA-System kann somit im ausgelagerten Zustand kaum von einer Mischphase gesprochen werden. Die Ausdehnung der segmentierten Mischphase liegt unterhalb des molekularen Abstands von ITIC. Entsprechend wird die Ladungstrennung nicht wie für FA-BHJs von einer Energiekaskade^{190–192} bestimmt.

In weiterführenden Untersuchungen sollte die lokale molekulare Ordnung an der Grenzfläche betrachtet werden. Hinweise in Köntges *et al.* 2020²² deuten auf kristalline PBDB-T:ITIC Grenzflächen hin. Diese würden eine Ladungstrennung durch Ladungsdelokalisation unterstützen.^{213–216} Diese Kristalle könnten durch die hochauflösende Elektronenmikroskopie bei kryogenen Temperaturen visualisiert werden.³⁸⁷ Molekulardynamiksimulationen³⁸⁸ zeigen die bevorzugte Koordination der Akzeptor-Einheiten von PBDB-T und ITIC. In Verbindung mit den Beobachtungen von Köntges *et al.* lässt dies D- und A-Kristalle mit kohärenter oder semikohärenter Grenzfläche vermuten. Diese höchst ungewöhnliche Beobachtung würde eine Vielzahl spannender Fragen hinsichtlich der Energetik an der Grenzfläche aufwerfen.

Die Visualisierung der Energielandschaft auf derselben Längenskala würde die strukturelle Abbildung der Grenzfläche komplementieren. Im TEM könnte dies durch lateral aufgelöste EELS erreicht werden.³⁸⁹ Durch kürzere Aufnahmezeiten würde sich die Strahlenschädigung so weit reduzieren lassen, dass auch die EEL-Signale im optischen Bereich erhalten bleiben. Mit der impulsauflösten Variante³⁹⁰ könnten eventuell die CT-Zustände direkt erfasst werden, da durch den Impulsübertrag im TEM auch optisch dunkle Übergänge angeregt werden können.³⁷³ Ebenfalls lassen zukünftige Entwicklungen in der ULVSEM durch hochauflöste SE-Spektren auf die hochauflösende Abbildung von Energielandschaften hoffen. Dies würde ebenfalls erlauben, die Reinheit der Domänen zu bestimmen.

Generell sind die hier erlangten Ergebnisse nur für die untersuchten PBDB-T:ITIC-BHJs gültig. Anders als für FAs ergeben sich durch die unterschiedlichen Strukturen der NFAs auch unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den NFA-Molekülen selbst sowie zwischen den NFAs und Donorpolymeren.^{386,388,391} Daher müssen aktuelle und zukünftige Rekordsysteme ebenso sorgfältig analysiert werden.

Ultraniederspannungsrasterelektronenmikroskopie (ULVSEM)

In der vorliegenden Arbeit wurde die hochauflöste Elektronenspektroskopie im ULVSEM für die Visualisierung der Morphologie von BHJs etabliert. Dazu wurden zunächst experimentelle Grundvoraussetzungen für das Arbeiten mit Elektronenspektren im ULV-Bereich sowie dem Prototypen mikroskop DELTA definiert. Daraus wurden in Kapitel Abschnitt 6.3.4 technische und experimentelle Verbesserungen vorgeschlagen. In einem breiteren Kontext lässt sich die verwendete Methodik mit ESI-Spektren und UMAP+EC direkt auf andere Materialsysteme mit ähnlichen Anforderungen übertragen. Diese sind: (i) eine akkurate Abbildung von Grenzflächen, (ii) die Diskriminierung von Materialien mit ansonsten niedrigen Kontrasten, (iii) die Vermeidung von Strahlenschaden, (iv) eine rein oberflächensensitive Abbildung.

Jedoch sind die physikalischen Grundlagen der Elektronenspektroskopie im ULV-Bereich bisher kaum erforscht^{296,300,307}, was die detaillierte Interpretation der Spektren und Kontraste erschwert. In der vorliegenden Arbeit wurde starker SE-Kontrast zwischen dem Donorpolymer PTB7 und dem Fullerenderivat PC₇₀BM beobachtet. Intuitiv würde für beide Karbonmaterialien ein geringer Kontrast erwartet werden. Um Kontrastmechanismen im ULVSEM-Bereich besser zu verstehen, sollten in weiterführenden Arbeiten geeignete Modelle für die Elektronenspektroskopie im ULV-Bereich entwickelt werden. Durch die geringen Primärenergien lassen sich SEs und BSEs allerdings nicht zuverlässig voneinander trennen. Dies muss dabei berücksichtigt werden.

Werden geeignete Modelle entwickelt, die Auswirkungen der Anisotropie des Strahlengangs behoben, sowie die Energiespreizfunktion der Elektronenspektren bestimmt, kann im DELTA-ULVSEM ortsaufgelöste, rein oberflächensensitive Spektroskopie mit einer Auflösung im einzahligen Nanometerbereich betrieben werden. Aktuell ist die optische Rasternahfeldmikroskopie

vermutlich die höchst auflösende, oberflächensensitive Spektroskopiemethode. Sie erreicht eine laterale Auflösung von ca. 20 nm.³⁹² Dieser Standard würde um eine Größenordnung unterboten werden. Dadurch wären auch über BHJs hinaus bisher unerreichte Einblicke in die Grenzflächen und Oberflächenstrukturen von hybriden Funktionsmaterialien und Bauteilen möglich.

MSA zur Segmentierung multispektraler Datensätze

In der vorliegenden Arbeit wurden die Stärken von Ilastik¹⁸ und EC zu einem unüberwachten MSA-Ansatz kombiniert. Dieser Ansatz aus UMAP und einem rationalisierten EC-Ansatz ist besonders effizient bei der Segmentierung von TEM-ESI-Datensätzen mit nichtlinearen Einflüssen. Zusätzlich konnte er ohne weitere Anpassung auf die Segmentierung von ULVSEM-ESI-Spektren übertragen werden. Daher liegt eine Anwendung der Methode auf andere multispektrale Datensätze – oder auch auf alle anderen Anwendungsgebiete von Clusteranalysen – nahe. In der EM sind dies zum Beispiel EDX und STEM-EELS. Der Vorteil der verwendeten EC-Variante ist die Reduzierung des Rechenaufwands durch die Vorgabe der Clusteranzahl. Um die Rechendauer weiter zu verringern, sollte die Implementierung des Ansatzes optimiert werden. Zusätzlich kann die Abschlussmethode durch die Anwendung anderer EC-Abschlussmethoden robuster gestaltet werden.³⁴⁷ Generell sind MSA, *Machine Learning* und künstliche Intelligenz Felder mit rascher Entwicklung. Neue Ansätze und Erkenntnisse müssen in zukünftigen Arbeiten mit einbezogen werden. Dies schließt explizit Entwicklungen außerhalb der eigenen wissenschaftlichen Disziplin ein.

In der vorliegenden Arbeit wurde *Local Low Rank Denoising*³¹⁷ zur Verbesserung des SNR eingesetzt. Diese Methode verbessert deutlich die Klassifizierbarkeit von ESI-Spektren durch die Berücksichtigung von örtlichen und energetischen Korrelationen. Dennoch steigt der Rechenaufwand durch die multilinearare Dekomposition für größere Datensätze stark an. Wang et

al.³⁹³ stellten kürzlich eine unüberwachte Methode zum Entrauschen von STEM-Aufnahmen vor. Diese basiert auf einem tiefen neuronalen Netzwerk – eigentlich eine überwachte Methode. Mit entsprechendem Domänenwissen trainiert sich dieses Netzwerk selbst anhand der zu entrauschenden Bilder. Obwohl in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, dass der überwachte Ansatz von Ilastik fehlerbehaftet ist, sollten überwachte Ansätze daher in Folgearbeiten weiterhin berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit wäre, die hier verwendeten synthetischen Daten weiter zu präzisieren, um überwachte Ansätze zu trainieren. Erste Schritte wären eine genauere Modellierung des Rauschens sowie ein verfeinerter Ansatz zur Simulation der Mehrfachstreuung. Dies betrifft sowohl die Auswirkung auf die Spektrenform als auch die Verteilungsfunktion der Dickenunterschiede. Außerdem sollte die Reinheit der Domänen als zusätzlicher Einfluss modelliert werden. Diese Datensätze könnten darüber hinaus zu einem verbesserten Verständnis der Dekompositionsergebnisse beitragen.

8. Experimentalteil

In diesem abschließenden Kapitel sind die experimentellen Einzelheiten der in Kapitel 6 erzielten Ergebnisse zusammengefasst. Das experimentelle Vorgehen ist in die Probenpräparation sowie die verwendeten Methoden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Ultraniederspannungsraster-elektronenmikroskopie (ULVSEM) und Multivariate statistische Analyse (MSA) gegliedert.

8.1. Probenpräparation

8.1.1. Magnesium- / Magnesiumhydridnanopartikel

Die zur TEM-Untersuchung verwendeten Mg-NP wurden von Dr. Xiaoyang Duan (MPI – Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) aus der Gruppe von Prof. Na Liu hergestellt und hydrogeniert. Die Herstellung ist in Kammerer *et al.* 2021³⁴⁹ wie folgt beschrieben: Eine 15 nm dicke Si_3N_4 -Membranen (PLANO) wurden doppelt mit einem Polymethylmethacrylat-*Resist* (PMMA) (250k–2.5 % and 950k–1.5 %, ALLRESIST) beschichtet (5 s bei 3 000 U/min und 30 s bei 8 000 U/min). Dieser wurde anschließend auf einer Heizplatte ausgelagert (5 min, 150 °C). Die Elektronenstrahlolithographie (RAITH eLine Plus) wurde bei 20 keV mit einer Blende von 20 µm durchgeführt. Der *Resist* wurde 90 s in Methylisobutylketon und 60 s in Isopropanol entwickelt. Durch eine Sauerstoffplasmabehandlung (15 s) wurden Polymethylmethacrylatreste entfernt. Anschließend wurden Ti (3 nm), Mg (45 nm), Ti (2 nm), und Pd (3 nm) mittels Elektronenstrahlverdampfung (PFEIFFER Vacuum, PLS-500) aufgedampft. Die Beschichtungsgeschwindigkeiten betrugen 1,0 nm/s (Mg), 0,1 nm/s (Ti) und 0,2 nm/s (Pd). Zur Vermeidung von Aufladung wurde die Rückseite der Si_3N_4 -Membran mit 5 nm Kohlenstoff beschichtet (Vacuum Coater, Leica EM ACE200). Die Proben wurden in trockener Atmosphäre transportiert. Nach dem Hydrogenieren (5.0 Vol%-iger Wasserstoff in Stickstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck) wurden die Proben bei Umgebungsluft ins TEM eingeschleust.

8.1.2. *Bulk-Heterojunctions (BHJs)*

Die Herstellung der BHJs ist in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Zur Präparation für das TEM wurden die BHJs durch Auflösen der PEDOT:PSS-Schicht in destilliertem Wasser abgelöst. Die an der Oberfläche schwimmende Schicht wurden dann mit einem TEM-Probengitter mit gelochter Kohlenstoffmembran (QUANTIFOIL, Quantifoil Micro Tools GmbH) aufgenommen.

P3HT:PC₆₀BM-BHJs

Die untersuchten P3HT:PC₆₀BM-BHJs wurden von Harald Flügge (TU Braunschweig) im Rahmen der Doktorarbeit von M. Pfannmöller³⁶⁷ hergestellt. Die Probenherstellung ist dort wie folgt beschrieben:

Die Borosilikatglassubstrate mit einer 130 nm dicken Indiumzinnoxid-Schicht wurden aufeinanderfolgend mittels Stickstoffstrom, einer Reinigungslösung (destilliertes Wasser, Zitronensäure und Extran; 1000:20:20) sowie Sauerstoffplasma (20 s bei 200 W) gereinigt. Nach der Reinigung durch einen Spritzenvorsatzfilter (RC-Membranfilter 0,45 µm, Sartorius) wurde eine PEDOT:PSS-Schicht durch Rotationsbeschichtung (2500 U/min, Baytron Clevios P VP Al4083, Heraeus Holding GmbH) aufgebracht und bei 110 °C für 1 h getrocknet. In Stickstoffatmosphäre wurden P3HT (Honeywell HW70510) und PC₆₀BM (American Dye Source Inc. ADS61BFa) (je 5 mg/ml) in Chlorbenzol gelöst und 1 h bei 50 °C gerührt. Diese Lösung wurde nach der Reinigung mit einem Spritzenvorsatzfilter (RC-Membranfilter 0,2 µm, Sartorius) durch Rotationsbeschichtung (Issue Polos MCD 200 NPP, SPS-Europe B.V.) auf die PEDOT:PSS-Schicht aufgebracht. Die 10 bis 210 s ausgelagerten Schichten wurden bei 1 000 U/min rotationsbeschichtet, woraus eine Schichtdicke von 20 bis 35 nm resultierte.

Die 1200 s ausgelagerte Schicht wurde bei 500 U/min beschichtet, woraus eine Dicke von 60 bis 75 nm resultierte.

PBDB-T:ITIC-BHJs

Die untersuchten PBDB-T:ITIC-BHJs wurden von wurden von Pavlo Perkhun (Universität Aix Marseille, CNRS, CINaM, Marseille, Frankreich) in der Gruppe um Jörg Ackermann hergestellt. Die Probenherstellung ist in Köntges *et al.* 2019²² folgt beschrieben:

Die Indiumzinkoxid-Substrate (LUMTEC, Luminescence Technology Corporation) wurden im Ultraschallbad mit Aceton und Ethanol gereinigt, mit Wasser abgespült, anschließend im Ultraschallbad in Isopropanol und abschließend mit Ultraviolettozon (10 min, PSDP-UVT, Novascan Technologies, Inc.) gereinigt. In Argonatmosphäre wurde anschließend eine dünne Schicht PEDOT:PSS durch Rotationsbeschichtung aufgetragen (3500 U/min, 60 s, CLEVIOS AI 4083, Heraeus Holding GmbH). Die Substrate wurden dann für 15 min bei 140 °C ausgelagert. Das PBDB-T und ITIC (beides 1-Material – Organic Nano Electronic) wurden in Chlorbenzol (je 10 mg/ml) gelöst und ggf. mit den Additiven CN (3 Vol%, Sigma-Aldrich) und DIO (1 Vol%, Sigma-Aldrich) versetzt. Die Lösungen wurden per Rotationsbeschichtung (9500 U/min, 120 s) auf das PEDOT:PSS aufgetragen. Somit wurde eine Schichtdicke von ca. 30 nm erreicht.

8.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem C_s -korrigierten Zeiss Libra 200[®] (Carl Zeiss Mirkoscopy GmbH) mit Monochromator und stabilem, korrigiertem Omegafilter³⁹⁴ durchgeführt. Für die verschiedenen Aufnahmemodi (EELS, ESI, Hellfeldaufnahmen und Beugung) wurde der Spektrometerfokus individuell angepasst. Falls nicht anders angegeben betrug die Primärenergie 60 keV.

8.2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Die abgebildeten EEL-Spektren wurden durch Mitteln mehrerer Spektren mit einem monochromatischem Elektronenstrahl und einer Objektivblende erzeugt. Die Spektren wurden dazu aus den Spektrumsaufnahmen extrahiert (siehe Abb. 8.1). Um statisches Rauschen zu reduzieren, wurden die Spektrumsbilder durch sukzessive Erhöhung der Hochspannung um 0,5 V auf der Kamera verschoben. Die Aufnahmen wurden anschließend mittels Medianfilter (mit Radius 3 Pixel), einem absoluten Intensitätsschwellwert von 20 bis 50 und einem relativen Schwellwert von 3,7 entrauscht. Der relative Schwellwert erhält die Energieauflösung. Anschließend wurden die Spektren in der Spektrumsaufnahme erfasst, die Aufnahmen entsprechend rotiert und zeilenweise in y-Richtung summiert, sodass jede Zeile in Energierichtung einem Spektrumsmesspunkt entspricht. Die extrahierten Spektren wurden mittels der Python-Bibliothek *HyperSpy*³⁹⁵ anhand des Nullverlustmaximums registriert und abschließend gemittelt.

***In situ* Dehydrogenierungsserie der MgH₂-Nanopartikel**

Für die *in situ* Dehydrogenierungsserien der MgH₂-NP (siehe Abschnitt 6.1.3) wurden bei einer nominalen 139 000-facher Vergrößerung je zehn EEL-Spektren mit einer Belichtungszeit von je 200 ms gemittelt. Zwischen diesen Serienaufnahmen wurden die NP 18 s durchgängig belichtet, um Zeitschritte von 20 s Belichtungszeit zu erreichen. Dabei wurde ein 2 µm Monochromatorspalt verwendet, was einer Dosisrate von ca. 1 200 enm⁻²s⁻¹ entspricht. Somit ergibt sich eine kumulierte Dosis von ca. 24 000 enm⁻² pro Zeitschritt.

Zusätzlich zur oben beschriebenen Verarbeitung der Spektren wurde der Si₃N₄-Hintergrund mittels Richardson-Lucy-Algorithmus in der *HyperSpy*-Implementierung³⁹⁵ entfernt. Dazu wurde ein unter gleichen experimentellen

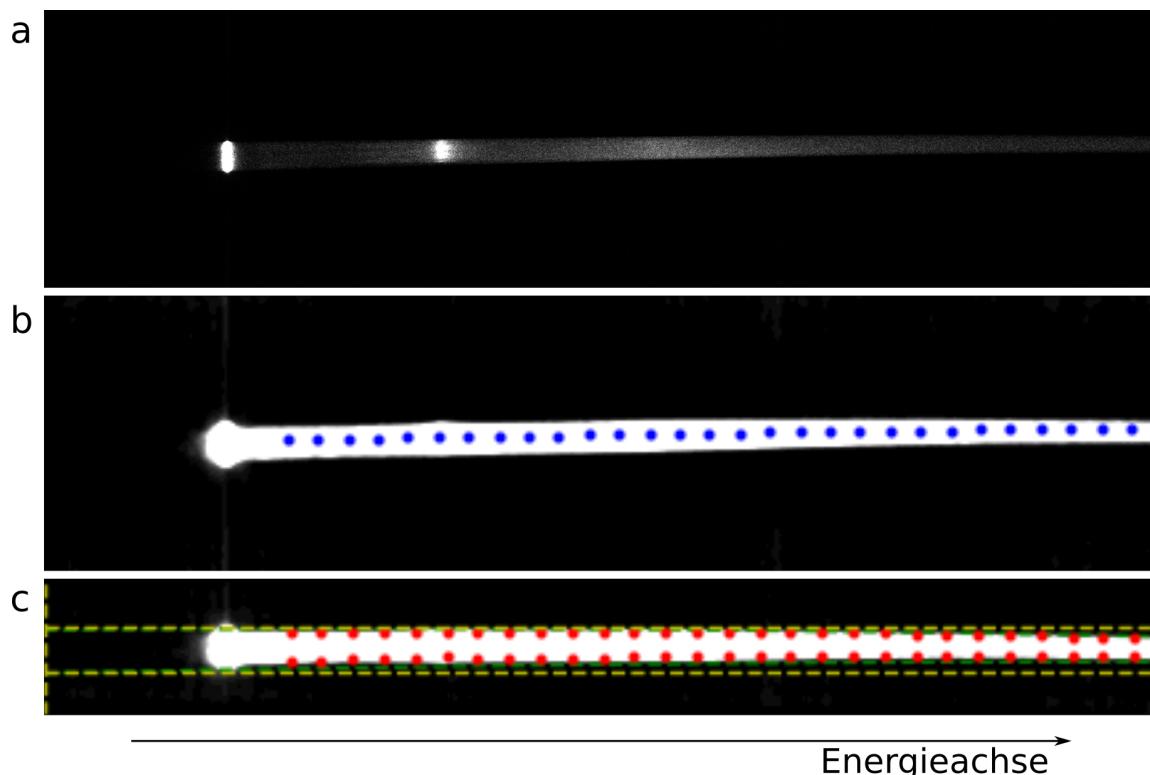


Abb. 8.1: Extraktion der EEL-Spektren aus den Spektrumsbildern. (a) Spektrumsbild. (b) Bestimmung der rotatorischen Ausrichtung des Spektren. Die blauen Punkte markieren den Maximalen Wert des Spektrums in Querrichtung. Die Rotation wurde anhand einer Ausgleichsgeraden durch diese Punkte bestimmt. (c) Rotiertes Spektrum. Die roten Punkte markieren die Breite des Spektrums, anhand denen der Auslesekorridor der Spektren bestimmt wird (gelb).

Bedingungen erzeugtes Hintergrundspektrum der Si₃N₄-Membran als Kernel verwendet.

EEL-Spektren zum Aufbau der synthetischen Daten

Für den Aufbau der synthetischen Daten (Abschnitt 6.2.1) wurden experimentelle, von Wolfgang Köntges (AG Functional Imaging / AG CryoEM, Universität Heidelberg) erzeugte EEL-Spektren von PM6 und ITIC-4F verwendet. Bei einem Monochromatorspalt von 0,5 µm ergaben sich bei einer Belichtungszeit von 20 µs und 100 bzw. 400 Aufnahmen (PM6 bzw. ITIC-4F) eine Gesamtdosis von ca. 800 bzw. 3100 Elektronen/nm². Die reinen Filme wurden nach den Protokollen in Abschnitt 8.1.2 hergestellt.

8.2.2. Elektronenspektroskopische Bildgebung (ESI)

Für ESI-Aufnahmen wurden die Objektivblende und ein Energiespalt von 1 eV Breite verwendet. Dieser wurde auf den Energieverlust von 0 eV zentriert. Um den gewünschten Energieverlust abzubilden, wurde die Hochspannung entsprechend erhöht.

***In situ* Dehydrogenierungsserien der MgH₂-NP**

Für die *in situ* Dehydrogenierungsserien (Abschnitt 6.1.4) wurden in wiederholter Abfolge Aufnahmen des Mg-Volumenplasmons, Mg-Oberflächenplasmons und des MgH₂-Volumenplasmons, sowie eine nullverlustgefilterte Hellfeldaufnahme angefertigt. Dazu wurden Energieverluste mit Belichtungszeiten von 10,6 eV mit 3.0 s, 8,0 eV mit 5.0 s, 15,0 eV mit 3.0 s bzw. 0,0 eV mit 500 ms verwendet. Entsprechend den EELS-Serien wurde ein Monochromatorspalt von 2 µm verwendet, was zu einer Gesamtdosis von ca. 13 800 Elektronen/nm² pro Abbildungszyklus führte. Die Dehydrogenierungsserie wurde mit einer Hellfeldaufnahme von 2,0 s Belichtungszeit abgeschlossen. Zusätzlich müssen noch die vorangegangen NBD-Aufnahmen für die Gesamtdosis mitberücksichtigt werden (siehe Abb. 8.2.3).

Die Aufnahmen wurden mit einem Medianfilter (Radius 3 Pixel) und einem absoluten Intensitätsschwellwert von 30 bearbeitet und anschließend auf 1/4 der Größe verkleinert um das Bildrauchen zu reduzieren. Die Bilder wurden dann mittels *the Insight Toolkit*^{18,384} registriert. Die in Abb. 6.8 gezeigten Aufnahmen wurden zusätzlich mit einem Gauß-Filter (Radius 1,5 Pixel) bearbeitet.

Bulk-Heterojunctions

Die ESI-Spektren der BHJs wurden von Martin Pfannmöller (P3HT:PC₆₀BM in Abschnitt 6.2.2 und PBDB-T:ITIC-TEM-Referenzmessung in Abb. 6.42) und Wolfgang Köntges (PBDB-T:ITIC TEM) aufgenommen und vorbearbeitet.

Die Aufnahme und Verarbeitung der ESI-Spektren der P3HT:PC₆₀BM-BHJs wurde aus Pfannmöller 2013³⁶⁷ entnommen und ggf. ergänzt. Die ESI-Aufnahmen wurden im Energieverlustbereich von 2 bis 30 eV und einem Energiespalt von 2 eV aufgenommen. Das Energieintervall betrug 1 eV. Dazu wurden im Wechsel ESI-Aufnahmen und Nullverlustaufnahmen aufgenommen. Letztere wurden genutzt um die Bilder mittels einer affinen Transformation durch das *the Insight Toolkit*^{18,384} zu registrieren. Die affine Transformation der Nullverlustaufnahmen wurden auf die entsprechenden ESI-Aufnahmen übertragen. Abschließend wurden die Aufnahmen mit einem leichten Gauß-Filter belegt und die Spektren über ihre Intensität normiert.

Die Aufnahme und Verarbeitung der ESI-Spektren der PBDB-T:ITIC-BHJs wurden aus Köntges *et al.* 2020²² entnommen und an abweichender Stelle ggf. ergänzt. Die ESI-Aufnahmen wurden in einem Energiebereich von 5 bis 40 eV und einem Energiespalt von 1 eV aufgenommen. Das Energieintervall betrug 0,5 eV. Die kompletten Aufnahmeserien mit vorangestellten Hellfeldaufnahmen führten zu einer Gesamtdosis von ca. 10⁷ Elektronen/nm². Die Aufnahmen wurden um den Faktor vier in der Bildebene und den Faktor zwei in der Energieebene durch Mitteln verkleinert. Die Serie ohne additive wurde nicht in Energierichtung verkleinert. Zuvor wurde ein Fourier-Filter verwendet um Streifen zu entfernen, die durch den Energiespalt verursacht wurden. Die ESI-Aufnahmen wurden analog zu denen der P3HT:PC₆₀BM-BHJs registriert. Für die Segmentierungen wurden die intensitätsnormierten Spektren 10 bis 35 eV verwendet.

8.2.3. Elektronenbeugung

Die gezeigten Beugungsbilder wurden ebenfalls mit einem Medianfilter (Radius 3 Pixel) und einem absoluten Intensitätsschwellwert von 30 bis 50 bearbeitet. Während der Elektronenbeugung wird durch das *Defraction Magnification Unit* (DMU; elektronenoptische Element) eine zusätzliche Verzerrung in den Beugungsbildern erzeugt, die nicht durch das Korrektorelement ausgeglichen werden kann. Um diese Verzerrung auszugleichen wurde eine Ellipse an die Beugungsringe angepasst (siehe Abschnitt 8.2.3).³⁹⁶ Dazu wurden manuell Punkte auf den Beugungsringen ausgewählt. Anhand der Fehlpassung zwischen der Ellipse einem Kreis wurde das Bild entsprechend transformiert um die Verzerrung zu entfernen. Aus den entzerrten Beugungsbildern wurde dann ein radial gemitteltes Intensitätsprofil erstellt. Dieses wurde für die Beugungsbilder der Mg/MgH₂-NP anhand der Mg-Reflexionen kalibriert. Der helle Keil durch den Nullstrahl wurde durch eine Maske von den radial gemittelten Intensitätsprofilen ausgeschlossen. Diese wurde mit den Beugungsbildern transformiert.

Nanostrahlelektronendiffraktion (NBD) an lamellaren Defektstrukturen

Zur Anfertigung der NBD-Beugungsbilder²⁸¹ wurde ein paralleler Strahl von ca. 80 nm Durchmesser verwendet (vergl. Abb. 6.5). Zuvor wurde eine Hellfeldaufnahme der hydrogenierten NP mit 0,5 s Belichtungszeit angefertigt. Anhand dieser wurde der NBD-Strahl im *Micro Dose Focusing*-Modus zentriert um weitere Belichtung zu vermeiden. Davon ausgehend wurden acht NBD-Beugungsbilder mit je 0,5 s Belichtungszeit angefertigt. Vor der Korrektur des restlichen Astigmatismus (siehe Abb. 8.2) wurden die Bilder mit einem Medianfilter (Radius 3 Pixel) und absoluten Intensitätsschwellwert (20 bis 50) bearbeitet. Zur Anfertigung des kombinierten

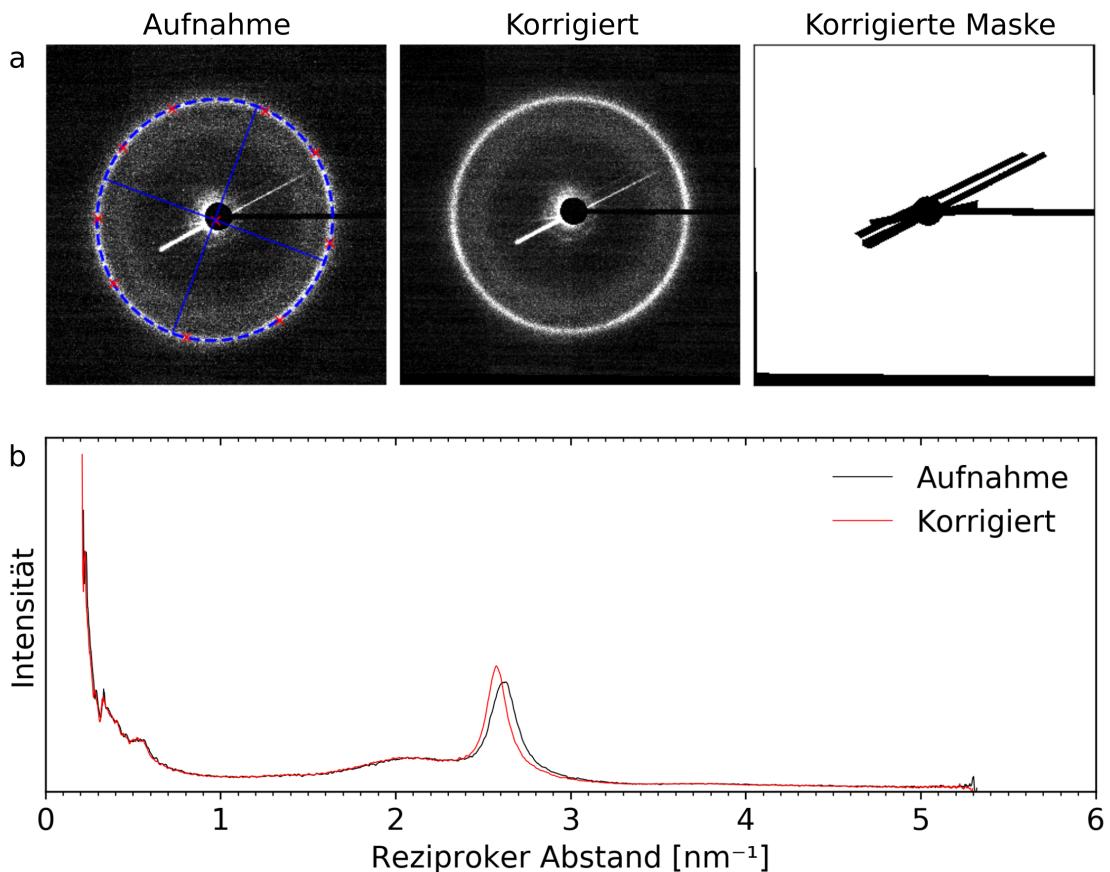


Abb. 8.2: Korrektur der verbleibenden Verzerrung der Beugungsbilder. (a) An manuell gesetzten Punkten (rote Kreuze) wird eine Ellipse (blau) angepasst. Aus den beiden Achsen wird eine Verzerrung berechnet, die die Ellipse zu einem Kreis transformiert. Die Transformation wird anschließend auf das Beugungsbild angewendet, um die Verzerrung zu korrigieren. Durch eine entsprechende Korrektur der Maske werden aus dem Intensitätsprofil Artefakte entfernt, die durch den sich öffnenden Strahlverschluss und den Strahlenstopper aus dem radial gemittelten Intensitätsprofil entfernt werden können. (b) Vergleich zwischen dem radial gemittelten Intensitätsprofil vor und nach der Korrektur der Verzerrung.

Beugungsbilds (Abb. 6.6) wurden 58 dieser Beugungsbilder anhand des Nullstrahls ausgerichtet und gemittelt.

Simulation der Beugungsbilder

Die Beugungsbilder wurden mittels dem Program JEMS SAAS 4.3 von Dr. P. Stadelmann simuliert. Für die Simulation der von $(301)_\beta$ -Zwillinge wurde die Orientierungsbeziehung $[010]//[\bar{0}10], (301)//(\bar{3}01)$ verwendet. Diese wurden aus Lee *et al.*³⁵⁹ abgeleitet. Die entsprechende Orientierungsbeziehung für $(101)_\beta$ -Zwillinge lautet $[010]//[\bar{0}10], (101)//(10\bar{1})$.

8.2.4. Elektronentomographie

Die Aufnahmen zur Elektronentomographie wurden bei einer Primärennergie von 200 keV aufgenommen. Die NP wurden zuvor bei 60 kV mittels ESI-Serie (siehe Abschnitt 8.2.2) *in situ* dehydrogeniert. Die entsprechenden NP konnten 5 Tage zwischen Dehydrogenierung und Tomographieaufnahme bis zu einem stabilen Zustand reifen (vergl. Abb. A.5). Die Aufnahmen wurden mit einem Kippschema nach Saxton³⁹⁷ und Kippwinkeln zwischen $\pm 64^\circ$ angefertigt. Zur Minimierung von Beugungskontrast in den nullverlustgefilterten Aufnahmen wurde auf die Objektivblende verzichtet. Nach der Bildbearbeitung mit Medianfilter (Radius 3 Pixel) und einem Intensitätsschwellwert von 30 wurden die Aufnahmen auf 1/16 der ursprünglichen Bildgröße verkleinert. Nach Entfernen des Hintergrunds wurden die Aufnahmen anhand des Schwerpunktes der NP registriert. Das Volumen wurde mittels SIRT-Algorithmus und der ASTRA toolbox^{398,399} rekonstruiert. Die große Zahl von 10 000 Iterationen wird dem kontrastarmen Hintergrund der Si₃N₄-Membran zugeschrieben. Das Volumen-Rendering wurde mittels der Software Amira® (ThermoFisher Scientific, USA) erstellt.

8.3. Ultraniederspannungsralelektronenmikroskopie (ULVSEM)

Die ULVSEM-Untersuchungen wurden an dem Prototypenmikroskop DELTA⁴⁰⁰ (Carl Zeiss Mirkoscopy GmbH) durchgeführt. Dessen Spiegelkorrektortor²⁹⁰ erlaubt die Korrektur von sphärischer und chromatischer Aberration. Grundsätzlich wurde bei einem Arbeitsabstand von 1 mm (bei 1 keV Primärenergie eingestellt) zwischen Objektiv und Probe und einem Strom von 50 pA gearbeitet. Aufgrund des verringerten SNRs wurde durchgehend auf eine Spektrometerblende verzichtet.

Zur Spektrumsaufnahme wurde die Probe zunächst bei der gewünschten Vergrößerung gescannt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorbatsdesorption und -diffusion einstellte (siehe Abb. 6.3.1). Zur Erzeugung der kumulativen Spektren wurde die Gitterspannung sukzessive variiert und für jeden Schritt eine ESI-Aufnahme erzeugt. Die individuellen Aufnahmeparameter wie Primärenergie, Gitterspannung, Vergrößerung (k_x), Rastergeschwindigkeit (SS, engl. *Scan Speed*), Helligkeit (B, engl. *Brightness*), Kontrast (C, engl. *Contrast*) und Schrittweite (dU) sind in den jeweiligen Abbildungen angegeben. Der Kontrast und die Helligkeit wurden vorher so angepasst, dass die Intensität bei der niedrigsten Rastergeschwindigkeit von -1 nur selten die Sättigung erreicht.

Die aufgenommen ESI-Bilder wurden standardmäßig mit einem Medianfilter (Radius 2 Pixel) und einem absoluten Intensitätsschwellwert von 20 entrauscht. Durch Mitteln in der Bildebene wurden die Aufnahmen auf die halbe Größe verkleinert. Anschließend wurde der Rahmen aus sichtbaren Oberflächenadsorbaten (siehe Abb. 6.3.1) entfernt und die Bilder mit einer affinen Transformation mit *the Insight Toolkit*^{18,384} registriert.

8.4. Multivariate Statistische Analyse (MSA)

In diesem Kapitel sind die Details zu den in Abschnitt 5.3 beschriebenen und der vorliegenden Arbeit verwendeten MSA-Methoden sowie die damit verbundenen Auswertungen zusammengefasst. Diese sind die unüberwachte Segmentierung mittels *Ensemble Clustering* sowie *Local Low Rank Denoising*. Der Aufbau der synthetischen Daten wird in Abschnitt 6.2.1 erläutert.

8.4.1. *Local Low Rank Denoising (LLR)*

Einige TEM- und ULVSEM-ESI-Spektren verfügen über ein für die Auswertung unzureichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR). In diesem Falle wurde LLR³¹⁷ zur Verbesserung des SNR nach den in Abschnitt 8.2 und Abschnitt 8.3 aufgeführten Datenverarbeitungen und vor der Intensitätsnormierung angewendet. Mit dieser Reihenfolge wurden bessere Ergebnisse, als nach der Normierung erzielt. Die entsprechenden Datensätze sind mit den individuellen Parametern (Größe des Bildausschnitts und Zahl der Komponenten für die Rekonstruktion) in den jeweiligen Abbildungen gekennzeichnet. Für die Bestimmung der Anzahl der Komponenten wurde eine Rekonstruktion mit minimalen LLR-Artefakten bei tolerierbarem Rauschen ausgewählt.

Die Dekomposition und Rekonstruktion wurde mit den modifizierten, von Jakob Spiegelberg³¹⁷ zur Verfügung gestellten Matlab-Skripten und der MLSVD⁴⁰¹-Implementierung von Tensorlab 3.0⁴⁰² durchgeführt.

8.4.2. Unüberwachte Segmentierungen

Für die unüberwachte Segmentierung wurden die Dekomposition, die Beschneidung der Dekompositionsergebnisse und der rationalisierten *Ensemble Clustering*-Ansatz (EC) zu einem automatischen Prozess verbunden. Für die Implementierung wurde die Programmiersprache Python verwendet. Diese einzelnen Prozessschritte sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Aus den Segmentierungen wurde die Grenzfläche mithilfe einen Canny-Kantenfilter in der *Scikit-Image*-Implementierung⁴⁰³ berechnet. Dazu wurden die Standardparameter verwendet. Die so berechneten Kanten wurden über die Bildfläche normiert.

Dekomposition

Als Dekompositionsmechanismen wurden PCA, LLE und UMAP miteinander verglichen. Für PCA und LLE wurde das Softwarepaket Scikit-Learn³³¹ in der Version 0.21.2 verwendet; für UMAP die Python-Implementierung von McInnes *et al.*³²⁷ in der Version 0.4. Die Beschneidung der Dekompositionskomponenten ist im folgend Abschnitt beschrieben.

Beschneidung

Die Beschneidung der Dekompositionskomponenten wurde nach der Anisotropiemethode von Potapov und Lubk³¹³ durchgeführt. Diese wurde anhand von Gleichung 5.31 (Abschnitt 5.3.1, Seite 109) selbst implementiert. Um die Automatisierung zu gewährleisten, wurden die *Bins* der Histogramme durch die Freedman–Diaconis-Regel⁴⁰⁴ bestimmt, da diese gegenüber Ausreißern robust ist. Zunächst wurden die *Bins* für alle Rotationsschritte des Streudiagramms berechnet. Von diesen berechneten *Bins* wurde die Lösung

mit den meisten *Bins* auf alle anderen Rotationsschritte angewendet um einheitliche Histogramme zu erzeugen und ihre Mittlung zu ermöglichen.

Für die Beschneidung wurde eine Anisotropie von 1 als Schwellwert festgelegt. Als Startwert wurden 400 Rotationsschritte gewählt. Gelegentlich konvergierte der Algorithmus nicht direkt. In diesem Fall wurde die Anzahl der Rotationsschritte verdoppelt, bis entweder die Konvergenz erreicht, oder der Rechenaufwand unverhältnismäßig wurde. Im letzten Fall wurde die Dekomposition auf drei Komponenten beschnitten.

Rationalisiertes *Ensemble Clustering* (EC)

Die Segmentierungen beruhen auf dem in Abschnitt 5.3.3 beschriebenen rationalisierten *Ensemble Clustering*-Ansatz (EC). Dazu wurden entweder die ESI-Spektren, oder ihre Dekompositionsergebnisse geclustert. Die ESI-Spektren wurden dazu intensitätsnormiert. Für das *Ensemble Clustering* wurden die Clusteralgorithmen K-means, K-Medoids, AC, Birch und ein Gauß'sches Mischungsmodell sowie ein Bayes'sches Gauß'sches Mischungsmodell verwendet.^{331,334–337} Für die Algorithmen AC und K-Medoids werden als Metriken der euklidische Abstand, der Manhattan-Abstand, die Kosinus-Ähnlichkeit sowie der Bray-Curtis-Abstand verwendet. Für K-Medoids wurde das Python-Paket Scikit-Learn-Extra in der Version 0.1.0b2 verwendet. Für alle anderen Algorithmen Scikit-Learn³³¹ in der Version 0.21.2.

Zur Verbesserung des Ensembleergebnisses wurden zwei Filterstufen eingeführt. Die erste Stufe entfernt Lösungen, die beinahe nur aus einem Cluster bestehen. Für Ergebnisse mit zwei Clustern hat sich ein Phasenanteil von 0,85 als Schwellwert für die Entfernung der einseitigen Lösungen bewährt; mit drei Clustern ein Schwellwert von 0,75. Für den lokalen Entropiefilter zur Identifikation der verrauschten Clusterergebnisse wurde die Implementierung der Shannon-Entropie in Scikit-Learn verwendet.

Als Abschlussmethode wurde ein harter Mehrheitsentscheid durchgeführt. Dazu wurde die Segmentierung, die die ausgeglichensten Phasenanteile

besitzt, als *Master-Lösung* ausgewählt. Für alle anderen Lösungen wurden die Indizes der einzelnen Cluster so vertauscht, dass die größtmögliche Übereinstimmung erreicht wird. Die finale Zuweisung der Cluster wurde dann durch einen Mehrheitsentscheid abgeschlossen.

9. Liste der Veröffentlichungen

Im Laufe der vorgelegten Arbeit entstanden die folgenden Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge. Darüber hinaus werden die Ergebnisse zur verbesserten Segmentierung von NFA-BHJs mittels UMAP+EC (Abschnitt 6.2) und der Segmentierung von BHJs im ULVSEM (Abschnitt 6.3) zur Veröffentlichung vorbereitet.

Veröffentlichungen:

- **J. A. Kammerer**, X. Duan, F. Neubrech, R. R. Schröder, N. Liu, M. Pfannmöller; *Stabilizing γ -MgH₂ at Nanotwins in Mechanically Constrained Nanoparticles*, *Adv. Mater.*, **2021**, 2008259.
- S. Lucas, **J. Kammerer**, T. Leydecker, Y. He, E. Mena Osteritz, M. Pfannmöller, P. Samorì, C. J. Brabec, and Peter Bäuerle; *Molecular Donor–Acceptor Dyads for Efficient Single-Material Organic Solar Cells*, *Sol. RRL* **2021**, 5, 1, 2000653.
- W. Köntges, P. Perkhun, **J. Kammerer**, R. Alkarsifi, U. Würfel, O. Margeat, C. Videlot-Ackermann, R. R. Schröder, J. Ackermann, M. Pfannmöller; *Visualizing morphological principles for efficient photocurrent generation in organic non-fullerene acceptor blends*, *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 1259.

- **J. Kammerer**, R. Alkarsifi, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, B. Schindler, I. Wacker, J. Ackermann, R. R. Schröder, M. Pfannmöller; *Statistical Analysis of Secondary Electron Spectroscopic Images Using Ultra-Low Energies Reveal Nanoscale Surface Morphology of Functional Organic Blends*, *Microsc. Microanal.*, **2018**, 24 (Suppl 1).

Konferenzbeiträge:

- **nanoGe Fall Meeting, Berlin 11/2019**
J. Kammerer, R. R. Schröder, P. Perkhun, O. Margeat, J. Ackermann, I. Wacker, M. Pfannmöller
Vortrag: *Morphology of NFA Organic Photovoltaic Blends by Automated Segmentation of Spatially Resolved Electron Spectra*
- **Microscopy Conference of the Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Berlin 09/2019**
J. Kammerer, R. R. Schröder, I. Wacker, R. Alkarsifi, P. Perkhun, O. Margeat, J. Ackermann, M. Pfannmöller
Poster: *Segmentation of Beam Sensitive Materials Based on Machine Learning on Spatially Resolved Secondary Electron Spectra from Ultra-Low Voltage Scanning Electron Microscopy*
- **Materials Research Society Fall Meeting, Boston (USA) 11/2018**
J. A. Kammerer, X. Duan, F. Neubrech, R. R. Schröder, N. Liu, M. Pfannmöller
Poster: *Novel Insights in Dynamic Structural Changes upon Hydrogenation and Dehydrogenation of Mg-Nanoparticles by In-situ Transmission Electron Microcopy and Electron Tomography*
- **Poster: DCMS Materials 4.0 Summer School - Deep Materials: Perspective on Data Driven Materials Research, Dresden 09/2018**
J. A. Kammerer, R. Alkarsifi, S. B. Dkhil, O. Margeat, B. Schindler, C. Videlot-Ackermann, J. Eisele, I. Wacker, J. Ackermann, R. R. Schröder,

M. Pfannmöller

Poster: *SEM Imaging Beyond Grey Values: Towards Nano-Scale Phase Identification via Machine Learning Applied to Spatially Resolved Electron Spectra*

10. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Exzellenzstrategie des Bundes und der Länder – 2082/1-390761711 – sowie durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg im Rahmen des HEiKA-Zentrums für Materialforschung - FunTECH-3D (MWK, 33-753-30-20/3/3) gefördert. Außerdem wurde der Datenspeicherdienst SDS@hd, der durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg und die DFG durch INST 35/1314-1 FUGG. N.L. unterstützt wird, verwendet.

An erster Stelle bedanke ich mich bei meinen Betreuern Dr. Martin Pfannmöller und Prof. Rasmus Schröder (Universität sowie Universitätsklinikum Heidelberg, Centre for Advanced Materials) für die in allen Aspekten exzellente und weit über das Selbstverständliche hinausgehende Betreuung, die spannenden Themen und die große Freiheit bei ihrer Bearbeitung. Ich danke Prof. Uli Lemmer (Karlsruhe Institut für Technologie, Lichttechnisches Institut) für die Übernahme der Promotion, die Betreuung und die Begutachtung der Arbeit, gemeinsam mit Prof. Rasmus Schröder.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Arbeitskreis für jegliche fachliche und persönliche Unterstützung, das Miteinander sowie die technischen Einführungen während meiner Arbeit bedanken. Im Besonderen sind das Dr. Irene Wacker für die Einführung in die SEM und persönliche Unterstützung, Lisa Veith für die Einführung in die SEM sowie Jörg Eisele für die Einführung

in alle Aspekte des DELTAs und die aufopferungsvolle Unterstützung auf den letzten (Nano-)Metern der Arbeit. Darüber hinaus haben Daniel Ryklin und Franz Schmidt-Kaler durch ihre Korrekturen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Bei allen bisher genannten Kolleginnen und Kollegen sowie Dr. Wen-Shan Zhang möchte ich mich für den regen fachlichen Austausch bezüglich des DELTAs bedanken. Nur durch das gemeinsam geformte Gesamtbild konnten die hier gezeigten Ergebnisse erzielt werden. Außerdem danke ich Ernest Ronald Curticean für alle vermeintlichen Kleinigkeiten, um die er sich meist unbemerkt im Hintergrund kümmert, sowie Caterina Keller und Sabine Fleming für alle organisatorischen Hilfestellungen.

In Bezug auf das DELTA bedanke ich mich bei Dr. Bernd Schindler, Dr. Michael Schnell (Carl Zeiss Microscopy GmbH), Jakob Wensorra und Daniel Fischer (Carl Zeiss SMT GmbH) für die enge, von großem Interesse geprägte und unkomplizierte technische Zusammenarbeit. Außerdem möchte ich Dr. Sebastian Lucas, Dr. Elena Mena-Osteritz und Prof. Peter Bäuerle (Universität Ulm, Institute für Organische Chemie II) für die hervorragende und unkomplizierte Kollaboration zur spannenden Strukturanalyse der Dyaden danken. Ich danke Dr. Xiaoyan Duan, Dr. Frank Neubrech und Prof. Na Liu (Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart und 2. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart) für die Zusammenarbeit zur Untersuchung der Mg-NP, deren Arbeiten und Proben den Grundstein für die erzielten Ergebnisse legten. Ich danke Pavlo Perkhun, Dr. Olivier Margeat, Dr. Sadok Ben Dkhil, Yatzil Alejandra Avalos Quiroz, Riva Alkarsifi, Dr. Christine Videlot-Ackermann und allen anderen Mitgliedern der Gruppe um Dr. Jörg Ackermann (Universität Aix Marseille, CINaM) für die Zurverfügungstellung ihrer Proben und die in allen Belangen inspirierende Zusammenarbeit. Meinem Kollegen Wolfgang Köntges danke ich neben den Korrekturen und den zur Verfügung gestellten Daten explizit für die hervorragende Zusammenarbeit im Büro, am KRONOS und in Ubersreik.

Im Bezug auf diese Arbeit danke ich meiner Schwester Elise Kammerer für ihre Korrekturen. Am wichtigsten ist jedoch, dass mir meine Familie immer einen Ort des Rückzugs bietet und diese Arbeit erst möglich gemacht hat.

Literaturverzeichnis

- [1] Hin Lee, H. K. *et al.* Organic photovoltaic cells – promising indoor light harvesters for self-sustainable electronics. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 5618–5626 (2018).
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Schub für die Energiewende. <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/wasserstoffstrategie-kabinett-1758824> (2020).
- [3] Felderhoff, M., Weidenthaler, C., von Helmolt, R. & Eberle, U. Hydrogen storage: The remaining scientific and technological challenges. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2643–2653 (2007).
- [4] Sun, Y. *et al.* Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art. *Energy Storage Materials* **10**, 168–198 (2018).
- [5] Liu, Q. *et al.* 18% Efficiency organic solar cells. *Science Bulletin* **65**, 272–275 (2020).
- [6] Zhao, F., Wang, C. & Zhan, X. Morphology Control in Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **8**, 1703147 (2018).
- [7] Paskevicius, M., Sheppard, D. A. & Buckley, C. E. Thermodynamic Changes in Mechanochemically Synthesized Magnesium Hydride Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 5077–5083 (2010).

- [8] El-Eskandarany, M. S., Shaban, E., Ali, N., Aldakheel, F. & Alkandary, A. In-situ catalyzation approach for enhancing the hydrogenation/dehydrogenation kinetics of MgH₂ powders with Ni particles. *Scientific Reports* **6**, 37335 (2016).
- [9] Wagemans, R. W. P., van Lenthe, J. H., de Jongh, P. E., van Dillen, A. J. & de Jong, K. P. Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 16675–16680 (2005).
- [10] Zaluska, A., Zaluski, L. & Ström-Olsen, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* **288**, 217–225 (1999).
- [11] Jeon, K.-J. *et al.* Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts. *Nature Materials* **10**, 286–290 (2011).
- [12] Patelli, N., Migliori, A., Morandi, V. & Pasquini, L. Interfaces within biphasic nanoparticles give a boost to magnesium-based hydrogen storage. *Nano Energy* **72**, 104654 (2020).
- [13] Jia, Y. *et al.* Destabilization of Mg–H bonding through nano-interfacial confinement by unsaturated carbon for hydrogen desorption from MgH₂. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 5814 (2013).
- [14] Crivello, J.-C. *et al.* Review of magnesium hydride-based materials: Development and optimisation. *Applied Physics A* **122**, 97 (2016).
- [15] Edalati, K. *et al.* Bulk nanocrystalline gamma magnesium hydride with low dehydrogenation temperature stabilized by plastic straining via high-pressure torsion. *Scripta Materialia* **157**, 54–57 (2018).
- [16] Duan, X., Kamin, S. & Liu, N. Dynamic plasmonic colour display. *Nature Communications* **8**, 14606 (2017).

- [17] Surrey, A., Schultz, L. & Rellinghaus, B. Electron beam induced dehydrogenation of MgH₂ studied by VEELS. *Advanced Structural and Chemical Imaging* **2**, 7 (2017).
- [18] Pfannmöller, M. *et al.* Visualizing a Homogeneous Blend in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Analytical Electron Microscopy. *Nano Letters* **11**, 3099–3107 (2011).
- [19] Egerton, R. F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Springer US, 2011), third edn.
- [20] Han, G. & Yi, Y. Origin of Photocurrent and Voltage Losses in Organic Solar Cells. *Advanced Theory and Simulations* **2**, 1900067 (2019).
- [21] Pfannmöller, M. *et al.* Visualizing photovoltaic nanostructures with high-resolution analytical electron microscopy reveals material phases in bulk heterojunctions. *Synthetic Metals* **161**, 2526–2533 (2012).
- [22] Köntges, W. *et al.* Visualizing morphological principles for efficient photocurrent generation in organic non-fullerene acceptor blends. *Energy & Environmental Science* **13**, 1259–1268 (2020).
- [23] Staigerwald, M. A Mirror-Corrected Scanning Electron Microscope. In *Frontiers of Characterization and Metrology for Nanoelectronics 2013* (2013).
- [24] Pasquini, L. The Effects of Nanostructure on the Hydrogen Sorption Properties of Magnesium-Based Metallic Compounds: A Review. *Crystals* **8**, 106 (2018).
- [25] Zhang, J. *et al.* Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials. *RSC Advances* **9**, 408–428 (2019).
- [26] Hirscher, M. *et al.* Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook. *Journal of Alloys and Compounds* **827**, 153548 (2020).

- [27] Duan, X. & Liu, N. Magnesium for Dynamic Nanoplasmonics. *Accounts of Chemical Research* **52**, 1979–1989 (2019).
- [28] Jette, E. R. & Foote, F. W. Precision determination of lattice constants. *Journal of Chemical Physics* **3**, 605–616 (1935).
- [29] Isidorsson, J., Giebels, I. A. M. E., Arwin, H. & Griessen, R. Optical properties of MgH₂ measured *in situ* by ellipsometry and spectrophotometry. *Physical Review B* **68**, 115112 (2003).
- [30] Noritake, T. *et al.* Charge density measurement in MgH₂ by synchrotron X-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds* **356-357**, 84–86 (2003).
- [31] Vajeeston, P. *et al.* Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH₂. *Physical Review B* **73**, 224102 (2006).
- [32] Krozer, A. & Kasemo, B. Hydrogen uptake by Pd-coated Mg: Absorption-decomposition isotherms and uptake kinetics. *Journal of the Less Common Metals* **160**, 323–342 (1990).
- [33] Ellinger, F. H. *et al.* The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride1. *Journal of the American Chemical Society* **77**, 2647–2648 (1955).
- [34] Walker, G. (ed.) *Solid-State Hydrogen Storage: Materials and Chemistry*. Woodhead Publishing in Materials (CRC Press, Boca Raton, Fla., 2008).
- [35] San-Martin, A. & Manchester, F. D. The H-Mg (Hydrogen-Magnesium) system. *Journal of Phase Equilibria* **8**, 431–437 (1987).
- [36] Zhu, C., Sakaguchi, N., Hosokai, S., Watanabe, S. & Akiyama, T. In situ transmission electron microscopy observation of the decomposition of MgH₂ nanofiber. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 3600–3605 (2011).

- [37] Bastide, J.-P., Bonnetot, B., Létoffé, J.-M. & Claudy, P. Polymorphisme de l'hydrure de magnésium sous haute pression. *Materials Research Bulletin* **15**, 1779–1787 (1980).
- [38] Krozer, A. & Kasemo, B. Equilibrium hydrogen uptake and associated kinetics for the Mg-H₂ system at low pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, 1533 (1989).
- [39] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668–677 (2003).
- [40] Kumar, K. *et al.* Printing colour at the optical diffraction limit. *Nature Nanotechnology* **7**, 557–561 (2012).
- [41] Kristensen, A. *et al.* Plasmonic colour generation. *Nature Reviews Materials* **2**, 16088 (2017).
- [42] Ishi, T., Fujikata, J., Makita, K., Baba, T. & Ohashi, K. Si Nano-Photodiode with a Surface Plasmon Antenna. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L364–L366 (2005).
- [43] Huber, A. J., Keilmann, F., Wittborn, J., Aizpurua, J. & Hillenbrand, R. Terahertz Near-Field Nanoscopy of Mobile Carriers in Single Semiconductor Nanodevices. *Nano Letters* **8**, 3766–3770 (2008).
- [44] Shimizu, K. T., Pala, R. A., Fabbri, J. D., Brongersma, M. L. & Melosh, N. A. Probing Molecular Junctions Using Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Nano Letters* **6**, 2797–2803 (2006).
- [45] Luan, J. *et al.* Ultrabright fluorescent nanoscale labels for the femtomolar detection of analytes with standard bioassays. *Nature Biomedical Engineering* (2020).
- [46] Nitzan, A. & Brus, L. E. Theoretical model for enhanced photochemistry on rough surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **75**, 2205–2214 (1981).

- [47] Atwater, H. A. & Polman, A. *Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices*, 1–11 (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010).
- [48] Pala, R. A., White, J., Barnard, E., Liu, J. & Brongersma, M. L. Design of Plasmonic Thin-Film Solar Cells with Broadband Absorption Enhancements. *Advanced Materials* **21**, 3504–3509 (2009).
- [49] Catchpole, K. R. & Polman, A. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells. *Applied Physics Letters* **93**, 191113 (2008).
- [50] Miyazaki, H. T. *et al.* Thermal emission of two-color polarized infrared waves from integrated plasmon cavities. *Applied Physics Letters* **92**, 141114 (2008).
- [51] Puscasu, I. & Schaich, W. L. Narrow-band, tunable infrared emission from arrays of microstrip patches. *Applied Physics Letters* **92**, 233102 (2008).
- [52] Hirsch, L. R. *et al.* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 13549–13554 (2003).
- [53] Soares, B. F., Jonsson, F. & Zheludev, N. I. All-Optical Phase-Change Memory in a Single Gallium Nanoparticle. *Physical Review Letters* **98**, 153905 (2007).
- [54] Govorov, A. O. *et al.* Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: Melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters* **1**, 84–90 (2006).
- [55] Plum, E., Fedotov, V. A., Schwaenecke, A. S., Zheludev, N. I. & Chen, Y. Giant optical gyrotropy due to electromagnetic coupling. *Applied Physics Letters* **90**, 223113 (2007).
- [56] Shalaev, V. M. Optical negative-index metamaterials. *Nature Photonics* **1**, 41–48 (2007).

- [57] Cai, W. *et al.* Metamagnetics with rainbow colors. *Optics Express* **15**, 3333 (2007).
- [58] Krasavin, A. V. & Zheludev, N. I. Active plasmonics: Controlling signals in Au/Ga waveguide using nanoscale structural transformations. *Applied Physics Letters* **84**, 1416–1418 (2004).
- [59] Liu, N. & Liedl, T. DNA-Assembled Advanced Plasmonic Architectures. *Chemical Reviews* **118**, 3032–3053 (2018).
- [60] Urban, M. J. *et al.* Chiral Plasmonic Nanostructures Enabled by Bottom-Up Approaches. *Annual Review of Physical Chemistry* **70**, 275–299 (2019).
- [61] Zhou, C., Duan, X. & Liu, N. DNA-Nanotechnology-Enabled Chiral Plasmonics: From Static to Dynamic. *Accounts of Chemical Research* **50**, 2906–2914 (2017).
- [62] Kuzyk, A., Jungmann, R., Acuna, G. P. & Liu, N. DNA Origami Route for Nanophotonics. *ACS Photonics* **5**, 1151–1163 (2018).
- [63] Gao, Y. *et al.* Lead Halide Perovskite Nanostructures for Dynamic Color Display. *ACS Nano* **12**, 8847–8854 (2018).
- [64] Fofang, N. T., Grady, N. K., Fan, Z., Govorov, A. O. & Halas, N. J. Plexciton Dynamics: Exciton-Plasmon Coupling in a J-Aggregate-Au Nanoshell Complex Provides a Mechanism for Nonlinearity. *Nano Letters* **11**, 1556–1560 (2011).
- [65] Wang, L. & Li, Q. Photochromism into nanosystems: Towards lighting up the future nanoworld. *Chemical Society Reviews* **47**, 1044–1097 (2018).
- [66] Curto, A. G. *et al.* Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna. *Science* **329**, 930–933 (2010).
- [67] Yin, X. *et al.* Beam switching and bifocal zoom lensing using active plasmonic metasurfaces. *Light: Science & Applications* **6**, e17016–e17016 (2017).

- [68] Liu, M. *et al.* Terahertz-field-induced insulator-to-metal transition in vanadium dioxide metamaterial. *Nature* **487**, 345–348 (2012).
- [69] Si, G., Zhao, Y., Leong, E. & Liu, Y. Liquid-Crystal-Enabled Active Plasmonics: A Review. *Materials* **7**, 1296–1317 (2014).
- [70] Grigorenko, A. N., Polini, M. & Novoselov, K. S. Graphene plasmonics. *Nature Photonics* **6**, 749–758 (2012).
- [71] Sanz, J. M. *et al.* UV Plasmonic Behavior of Various Metal Nanoparticles in the Near- and Far-Field Regimes: Geometry and Substrate Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 19606–19615 (2013).
- [72] Blaber, M. G., Arnold, M. D. & Ford, M. J. A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 143201 (2010).
- [73] Palm, K. J., Murray, J. B., Narayan, T. C. & Munday, J. N. Dynamic Optical Properties of Metal Hydrides. *ACS Photonics* **5**, 4677–4686 (2018).
- [74] van der Sluis, P., Ouwerkerk, M. & Duine, P. A. Optical switches based on magnesium lanthanide alloy hydrides. *Applied Physics Letters* **70**, 3356–3358 (1997).
- [75] Tajima, K., Yamada, Y., Bao, S., Okada, M. & Yoshimura, K. Flexible all-solid-state switchable mirror on plastic sheet. *Applied Physics Letters* **92**, 041912 (2008).
- [76] Slaman, M. *et al.* Fiber optic hydrogen detectors containing Mg-based metal hydrides. *Sensors and Actuators B: Chemical* **123**, 538–545 (2007).
- [77] Chen, Y. *et al.* Dynamic Color Displays Using Stepwise Cavity Resonators. *Nano Letters* **17**, 5555–5560 (2017).

- [78] Ding, F., Pors, A. & Bozhevolnyi, S. I. Gradient metasurfaces: A review of fundamentals and applications. *Reports on Progress in Physics* **81**, 026401 (2018).
- [79] Yu, N. et al. Light Propagation with Phase Discontinuities: Generalized Laws of Reflection and Refraction. *Science* **334**, 333–337 (2011).
- [80] Zheng, G. et al. Metasurface holograms reaching 80% efficiency. *Nature Nanotechnology* **10**, 308–312 (2015).
- [81] Li, J. et al. Addressable metasurfaces for dynamic holography and optical information encryption. *Science Advances* **4**, eaar6768 (2018).
- [82] Sterl, F. et al. Magnesium as Novel Material for Active Plasmonics in the Visible Wavelength Range. *Nano Letters* **15**, 7949–7955 (2015).
- [83] Baldi, A., Gonzalez-Silveira, M., Palmisano, V., Dam, B. & Griessen, R. Destabilization of the Mg-H System through Elastic Constraints. *Physical Review Letters* **102**, 226102 (2009).
- [84] Kooi, B. J., Palasantzas, G. & De Hosson, J. T. M. Gas-phase synthesis of magnesium nanoparticles: A high-resolution transmission electron microscopy study. *Applied Physics Letters* **89**, 161914 (2006).
- [85] Ares, J. et al. Non-isothermal desorption process of hydrogenated nanocrystalline Pd-capped Mg films investigated by Ion Beam Techniques. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 2587–2596 (2014).
- [86] Appusamy, K., Blair, S., Nahata, A. & Guruswamy, S. Low-loss magnesium films for plasmonics. *Materials Science and Engineering: B* **181**, 77–85 (2014).
- [87] Uchida, H. T., Kirchheim, R. & Pundt, A. Influence of hydrogen loading conditions on the blocking effect of nanocrystalline Mg films. *Scripta Materialia* **64**, 935–937 (2011).

- [88] Acar, C. & Dincer, I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of Cleaner Production* **218**, 835–849 (2019).
- [89] Gray, E. M. et al. Hydrogen storage for off-grid power supply. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 654–663 (2011).
- [90] Moores, A., Poyatos, M., Luo, Y. & Crabtree, R. H. Catalysed low temperature H₂ release from nitrogen heterocycles. *New Journal of Chemistry* **30**, 1675–1678 (2006).
- [91] Zhu, Q.-L. & Xu, Q. Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage. *Energy & Environmental Science* **8**, 478–512 (2015).
- [92] Yu, Y. et al. Reversible Hydrogen Uptake/Release over a Sodium Phenoxide–Cyclohexanolate Pair. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 3102–3107 (2019).
- [93] Pukazhselvan, D., Kumar, V. & Singh, S. K. High capacity hydrogen storage: Basic aspects, new developments and milestones. *Nano Energy* **1**, 566–589 (2012).
- [94] Eberle, U., Felderhoff, M. & Schüth, F. Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 6608–6630 (2009).
- [95] Ahmed, A. et al. Exceptional hydrogen storage achieved by screening nearly half a million metal-organic frameworks. *Nature Communications* **10**, 1568 (2019).
- [96] Panella, B. & Hirscher, M. Hydrogen Physisorption in Metal–Organic Porous Crystals. *Advanced Materials* **17**, 538–541 (2005).
- [97] Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K. & Lim, D.-W. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **112**, 782–835 (2012).

- [98] Humphries, T. D., Matsuo, M., Li, G. & Orimo, S.-i. Complex transition metal hydrides incorporating ionic hydrogen: Thermal decomposition pathway of $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{FeH}_8$ and $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{RuH}_8$. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 8276–8282 (2015).
- [99] Humphries, T. D. et al. Complex hydrides as thermal energy storage materials: Characterisation and thermal decomposition of $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{NiH}_6$. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 9099–9108 (2018).
- [100] Takagi, S. & Orimo, S.-i. Recent progress in hydrogen-rich materials from the perspective of bonding flexibility of hydrogen. *Scripta Materialia* **109**, 1–5 (2015).
- [101] Puszkiel, J. et al. Sorption behavior of the $\text{MgH}_2\text{--Mg}_2\text{FeH}_6$ hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 14618–14630 (2013).
- [102] Polanski, M. et al. Mg_2NiH_4 synthesis and decomposition reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 4003–4010 (2013).
- [103] Norek, M. et al. Synthesis and decomposition mechanisms of ternary Mg_2CoH_5 studied using in situ synchrotron X-ray diffraction. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 10760–10770 (2011).
- [104] Humphries, T. D. et al. Complex transition metal hydrides incorporating ionic hydrogen: Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{FeH}_8$ and $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{RuH}_8$. *Journal of Alloys and Compounds* **645**, S347–S352 (2015).
- [105] Miwa, K. et al. Metallic Intermediate Hydride Phase of LaMg_2Ni with Ni–H Covalent Bonding: Precursor State for Complex Hydride Formation. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 5926–5931 (2016).
- [106] Miwa, K., Takagi, S., Matsuo, M. & Orimo, S.-i. Thermodynamical Stability of Complex Transition Metal Hydrides M_2FeH_6 . *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 8014–8019 (2013).

- [107] Saitoh, H. *et al.* Li₄FeH₆ : Iron-containing complex hydride with high gravimetric hydrogen density. *APL Materials* **2**, 076103 (2014).
- [108] Takagi, S., Humphries, T. D., Miwa, K. & Orimo, S.-i. Enhanced tunability of thermodynamic stability of complex hydrides by the incorporation of H⁻ anions. *Applied Physics Letters* **104**, 203901 (2014).
- [109] Humphries, T. D., Sheppard, D. A. & Buckley, C. E. Recent advances in the 18-electron complex transition metal hydrides of Ni, Fe, Co and Ru. *Coordination Chemistry Reviews* **342**, 19–33 (2017).
- [110] Callini, E. *et al.* Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: A review of the achievement of COST Action MP1103. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 14404–14428 (2016).
- [111] Callini, E. *et al.* Complex and liquid hydrides for energy storage. *Applied Physics A* **122**, 353 (2016).
- [112] Jepsen, L. H. *et al.* Boron–nitrogen based hydrides and reactive composites for hydrogen storage. *Materials Today* **17**, 129–135 (2014).
- [113] Møller, K. *et al.* Complex Metal Hydrides for Hydrogen, Thermal and Electrochemical Energy Storage. *Energies* **10**, 1645 (2017).
- [114] Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E. & Li, H.-w. Hydrogen - A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International* **27**, 34–40 (2017).
- [115] Paskevicius, M. *et al.* Metal borohydrides and derivatives – synthesis, structure and properties. *Chemical Society Reviews* **46**, 1565–1634 (2017).
- [116] Ley, M. B. *et al.* Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives. *Materials Today* **17**, 122–128 (2014).
- [117] Milanese, C. *et al.* Complex hydrides for energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 7860–7874 (2019).

- [118] Crivello, J.-C. *et al.* Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. *Applied Physics A* **122**, 85 (2016).
- [119] Libowitz, G. G., Hayes, H. F. & Gibb, T. R. P. The System Zirconium–Nickel and Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry* **62**, 76–79 (1958).
- [120] Sakai, T. *et al.* Some factors affecting the cycle lives of LaNi₂-based alloy electrodes of hydrogen batteries. *Journal of the Less Common Metals* **161**, 193–202 (1990).
- [121] Buschow, K. H. J., Bouten, P. C. P. & Miedema, A. R. Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: A special class of ternary alloys. *Reports on Progress in Physics* **45**, 937–1039 (1982).
- [122] Sakintuna, B., Lamaridarkrim, F. & Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 1121–1140 (2007).
- [123] van den Berg, A. W. C. & Areán, C. O. Materials for hydrogenstorage: Current research trends and perspectives. *Chem. Commun.* 668–681 (2008).
- [124] Yeh, J.-W. *et al.* Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials* **6**, 299–303 (2004).
- [125] Otto, F., Yang, Y., Bei, H. & George, E. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia* **61**, 2628–2638 (2013).
- [126] Nygård, M. M. *et al.* Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys. *Acta Materialia* **175**, 121–129 (2019).

- [127] Paskevicius, M., Sheppard, D. & Buckley, C. Characterisation of mechanochemically synthesised alane (AlH_3) nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **487**, 370–376 (2009).
- [128] Graetz, J. et al. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, S517–S528 (2011).
- [129] Yartys, V., Gutfleisch, O., Panasyuk, V. & Harris, I. Desorption characteristics of rare earth (R) hydrides (R=Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Tb) in relation to the HDDR behaviour of R–Fe-based-compounds. *Journal of Alloys and Compounds* **253-254**, 128–133 (1997).
- [130] Pivak, Y., Schreuders, H. & Dam, B. Thermodynamic Properties, Hysteresis Behavior and Stress-Strain Analysis of MgH_2 Thin Films, Studied over a Wide Temperature Range. *Crystals* **2**, 710–729 (2012).
- [131] Cornish-Bowden, A. Enthalpy—entropy compensation: A phantom phenomenon. *Journal of Biosciences* **27**, 121–126 (2002).
- [132] Hou, X. J. et al. First-Principles Studies on the Structures and Properties of Ti- and Zn-Substituted Mg_2Ni Hydrogen Storage Alloys and their Hydrides. *Materials Science Forum* **743-744**, 44–52 (2013).
- [133] Terashita, N., Kobayashi, K., Sasai, T. & Akiba, E. Structural and hydriding properties of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ Laves phase alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **327**, 275–280 (2001).
- [134] Paskaš Mamula, B., Grbović Novaković, J., Radisavljević, I., Ivanović, N. & Novaković, N. Electronic structure and charge distribution topology of MgH_2 doped with 3d transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 5874–5887 (2014).
- [135] Shevlin, S. A. & Guo, Z. X. MgH₂ Dehydrogenation Thermodynamics: Nanostructuring and Transition Metal Doping. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 10883–10891 (2013).

- [136] Zou, J., Sun, H., Zeng, X., Ji, G. & Ding, W. Preparation and Hydrogen Storage Properties of Mg-Rich Mg-Ni Ultrafine Particles. *Journal of Nanomaterials* **2012**, 1–8 (2012).
- [137] Callini, E., Pasquini, L., Jensen, T. & Bonetti, E. Hydrogen storage properties of Mg–Ni nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 12207–12212 (2013).
- [138] Matsuda, J., Yoshida, K., Sasaki, Y., Uchiyama, N. & Akiba, E. In situ observation on hydrogenation of Mg–Ni films using environmental transmission electron microscope with aberration correction. *Applied Physics Letters* **105**, 083903 (2014).
- [139] Zlotea, C. *et al.* Tunable synthesis of (Mg–Ni)-based hydrides nano-confined in templated carbon studied by in situ synchrotron diffraction. *Nano Energy* **2**, 12–20 (2013).
- [140] Wang, Y., Aizawa, T. & Nishimura, C. Solid-State Synthesis of Hydrogen Storage Mg₂Co Alloys *via* Bulk Mechanical Alloying. *MATERIALS TRANSACTIONS* **47**, 1052–1057 (2006).
- [141] Luo, F. *et al.* Enhanced reversible hydrogen storage properties of a Mg–In–Y ternary solid solution. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 10912–10918 (2013).
- [142] Lu, Y., Wang, H., Ouyang, L., Liu, J. & Zhu, M. Reversible hydrogen storage and phase transformation with altered desorption pressure in Mg₉₀In₅Cd₅ ternary alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **645**, S103–S106 (2015).
- [143] Wang, H. *et al.* Fully Reversible De/hydriding of Mg Base Solid Solutions with Reduced Reaction Enthalpy and Enhanced Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 12087–12096 (2014).
- [144] Zhong, H., Wang, H., Liu, J., Sun, D. & Zhu, M. Altered desorption enthalpy of MgH₂ by the reversible formation of Mg(In) solid solution. *Scripta Materialia* **65**, 285–287 (2011).

- [145] Kim, K. C., Dai, B., Karl Johnson, J. & Sholl, D. S. Assessing nanoparticle size effects on metal hydride thermodynamics using the Wulff construction. *Nanotechnology* **20**, 204001 (2009).
- [146] Wu, Z., Allendorf, M. D. & Grossman, J. C. Quantum Monte Carlo Simulation of Nanoscale MgH₂ Cluster Thermodynamics. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 13918–13919 (2009).
- [147] Friedrichs, O. *et al.* Influence of particle size on electrochemical and gas-phase hydrogen storage in nanocrystalline Mg. *Journal of Alloys and Compounds* **463**, 539–545 (2008).
- [148] Pasquini, L. *et al.* Metal-hydride transformation kinetics in Mg nanoparticles. *Applied Physics Letters* **94**, 041918 (2009).
- [149] Krishnan, G., Kooi, B. J., Palasantzas, G., Pivak, Y. & Dam, B. Thermal stability of gas phase magnesium nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **107**, 053504 (2010).
- [150] Norberg, N. S., Arthur, T. S., Fredrick, S. J. & Prieto, A. L. Size-Dependent Hydrogen Storage Properties of Mg Nanocrystals Prepared from Solution. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 10679–10681 (2011).
- [151] Liu, W. & Aguey-Zinsou, K.-F. Size effects and hydrogen storage properties of Mg nanoparticles synthesised by an electroless reduction method. *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 9718 (2014).
- [152] Zhao-Karger, Z. *et al.* Altered thermodynamic and kinetic properties of MgH₂ infiltrated in microporous scaffold. *Chemical Communications* **46**, 8353 (2010).
- [153] Liu, W., Setijadi, E. J. & Aguey-Zinsou, K.-F. Tuning the Thermodynamic Properties of MgH₂ at the Nanoscale via a Catalyst or Destabilizing Element Coating Strategy. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 27781–27792 (2014).

- [154] Mooij, L. P. *et al.* Interface Energy Controlled Thermodynamics of Nanoscale Metal Hydrides. *Advanced Energy Materials* **1**, 754–758 (2011).
- [155] Kalisvaart, P. *et al.* Thermodynamically destabilized hydride formation in “bulk” Mg–AlTi multilayers for hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 16432 (2013).
- [156] Ponthieu, M. *et al.* Structural Properties and Reversible Deuterium Loading of MgD₂ –TiD₂ Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 18851–18862 (2013).
- [157] Pasquini, L. *et al.* Hydride destabilization in core–shell nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 2115–2123 (2014).
- [158] Molinari, A. *et al.* Interface and strain effects on the H-sorption thermodynamics of size-selected Mg nanodots. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 9841–9851 (2016).
- [159] Chung, C.-J. *et al.* Interfacial Alloy Hydride Destabilization in Mg / Pd Thin Films. *Physical Review Letters* **108**, 106102 (2012).
- [160] Zhou, S. *et al.* Crystalline structure, energy calculation and dehydrating thermodynamics of magnesium hydride from reactive milling. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 11484–11490 (2015).
- [161] Aguey-Zinsou, K.-F. & Ares-Fernández, J.-R. Hydrogen in magnesium: New perspectives toward functional stores. *Energy & Environmental Science* **3**, 526–543 (2010).
- [162] Shen, C. & Aguey-Zinsou, K.-F. Can γ -MgH₂ improve the hydrogen storage properties of magnesium? *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 8644–8652 (2017).
- [163] Gennari, F., Castro, F. & Urretavizcaya, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* **321**, 46–53 (2001).

- [164] Varin, R. A., Czujko, T. & Wronski, Z. Particle size, grain size and γ -MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling. *Nanotechnology* **17**, 3856–3865 (2006).
- [165] Huot, J., Liang, G., Boily, S., Van Neste, A. & Schulz, R. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds* **293-295**, 495–500 (1999).
- [166] Sander, J. M., Ismer, L. & Van de Walle, C. G. Point-defect kinetics in α - and γ -MgH₂. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 5688–5692 (2016).
- [167] Tao, S. X. *et al.* First principle study of hydrogen diffusion in equilibrium rutile, rutile with deformation twins and fluorite polymorph of Mg hydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 11802–11809 (2011).
- [168] Zaluska, A., Zaluski, L. & Ström-Olsen, J. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni. *Journal of Alloys and Compounds* **289**, 197–206 (1999).
- [169] Isobe, S. *et al.* Study on reaction mechanism of dehydrogenation of magnesium hydride by in situ transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters* **96**, 223109 (2010).
- [170] Nogita, K. *et al.* Evidence of the hydrogen release mechanism in bulk MgH₂. *Scientific Reports* **5**, 8450 (2015).
- [171] Schober, T. The magnesium-hydrogen system: Transmission electron microscopy. *Metallurgical Transactions A* **12**, 951–957 (1981).
- [172] Danaie, M., Tao, S. X., Kalisvaart, P. & Mitlin, D. Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) powder. *Acta Materialia* **58**, 3162–3172 (2010).

- [173] Surrey, A., Nielsch, K. & Rellinghaus, B. Comments on "Evidence of the hydrogen release mechanism in bulk MgH₂". *Scientific Reports* **7**, 44216 (2017).
- [174] Wagner, S. & Pundt, A. Quasi-thermodynamic model on hydride formation in palladium–hydrogen thin films: Impact of elastic and microstructural constraints. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 2727–2738 (2016).
- [175] Wirth, D. H. & Ise, F. Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. *Fraunhofer ISE* (2020).
- [176] Almosni, S. *et al.* Material challenges for solar cells in the twenty-first century: Directions in emerging technologies. *Science and Technology of Advanced Materials* **19**, 336–369 (2018).
- [177] Wang, Y. *et al.* Recent Progress and Challenges toward Highly Stable Nonfullerene Acceptor-Based Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **11**, 2003002 (2021).
- [178] Spanggaard, H. & Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**, 125–146 (2004).
- [179] Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *The Journal of Chemical Physics* **29**, 950–951 (1958).
- [180] Köhler, A. & Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction* (Wiley-VCH, Weinheim, 2015).
- [181] Halls, J. J. M. *et al.* Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* **376**, 498–500 (1995).
- [182] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **270**, 1789–1791 (1995).

- [183] Gasparini, N., Salleo, A., McCulloch, I. & Baran, D. The role of the third component in ternary organic solar cells. *Nature Reviews Materials* **4**, 229–242 (2019).
- [184] Ramirez, I., Causa', M., Zhong, Y., Banerji, N. & Riede, M. Key Tradeoffs Limiting the Performance of Organic Photovoltaics. *Advanced Energy Materials* **8**, 1703551 (2018).
- [185] Lin Yuze *et al.* An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells. *Advanced Materials* **27**, 1170–1174 (2015).
- [186] Lin, Y. *et al.* High-Performance Electron Acceptor with Thienyl Side Chains for Organic Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 4955–4961 (2016).
- [187] Yuan, J. *et al.* Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule* **3**, 1140–1151 (2019).
- [188] Collins, B. A., Tumbleston, J. R. & Ade, H. Miscibility, Crystallinity, and Phase Development in P3HT/PCBM Solar Cells: Toward an Enlightened Understanding of Device Morphology and Stability. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 3135–3145 (2011).
- [189] Banerjee, R. *et al.* Evidence for Kinetically Limited Thickness Dependent Phase Separation in Organic Thin Film Blends. *Physical Review Letters* **110**, 185506 (2013).
- [190] Burke, T. M. & McGehee, M. D. How High Local Charge Carrier Mobility and an Energy Cascade in a Three-Phase Bulk Heterojunction Enable >90% Quantum Efficiency. *Advanced Materials* **26**, 1923–1928 (2014).
- [191] Scarongella, M. *et al.* A Close Look at Charge Generation in Polymer:Fullerene Blends with Microstructure Control. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 2908–2918 (2015).

- [192] Graham, K. R. *et al.* Importance of the Donor:Fullerene Intermolecular Arrangement for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 9608–9618 (2014).
- [193] Yu, L. *et al.* Diffusion-Limited Crystallization: A Rationale for the Thermal Stability of Non-Fullerene Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **11**, 21766–21774 (2019).
- [194] Burke Timothy M., Sweetnam Sean, Vandewal Koen & McGehee Michael D. Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **5**, 1500123 (2015).
- [195] Vandewal, K. *et al.* The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer: Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells: Photocurrent generation by charge-transfer absorption. *Advanced Functional Materials* **18**, 2064–2070 (2008).
- [196] Vandewal, K., Tvingstedt, K., Gadisa, A., Inganäs, O. & Manca, J. V. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. *Nature Materials* **8**, 904–909 (2009).
- [197] Tvingstedt, K. *et al.* Electroluminescence from Charge Transfer States in Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 11819–11824 (2009).
- [198] Vandewal, K., Tvingstedt, K., Gadisa, A., Inganäs, O. & Manca, J. V. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B* **81**, 125204 (2010).
- [199] Scharber, M. Measuring internal quantum efficiency to demonstrate hot exciton dissociation. *Nature Materials* **12**, 594–594 (2013).
- [200] Armin, A. *et al.* Quantum Efficiency of Organic Solar Cells: Electro-Optical Cavity Considerations. *ACS Photonics* **1**, 173–181 (2014).

- [201] Grancini, G. *et al.* Hot exciton dissociation in polymer solar cells. *Nature Materials* **12**, 29–33 (2013).
- [202] Jailaubekov, A. E. *et al.* Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics. *Nature Materials* **12**, 66–73 (2013).
- [203] Provencher, F. *et al.* Direct observation of ultrafast long-range charge separation at polymer–fullerene heterojunctions. *Nature Communications* **5**, 4288 (2014).
- [204] Falke, S. M. *et al.* Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend. *Science* **344**, 1001–1005 (2014).
- [205] Song, Y., Clafton, S. N., Pensack, R. D., Kee, T. W. & Scholes, G. D. Vibrational coherence probes the mechanism of ultrafast electron transfer in polymer–fullerene blends. *Nature Communications* **5**, 4933 (2014).
- [206] Huang, Y., Kramer, E. J., Heeger, A. J. & Bazan, G. C. Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships. *Chemical Reviews* **114**, 7006–7043 (2014).
- [207] Bakulin, A. A., Hummelen, J. C., Pshenichnikov, M. S. & van Loosdrecht, P. H. M. Ultrafast Hole-Transfer Dynamics in Polymer/PCBM Bulk Heterojunctions. *Advanced Functional Materials* **20**, 1653–1660 (2010).
- [208] Brabec, C. J. *et al.* Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters* **340**, 232–236 (2001).
- [209] Jakowitz, A. C. *et al.* What Controls the Rate of Ultrafast Charge Transfer and Charge Separation Efficiency in Organic Photovoltaic Blends. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 11672–11679 (2016).

- [210] Rand, B. P. *et al.* The Impact of Molecular Orientation on the Photovoltaic Properties of a Phthalocyanine/Fullerene Heterojunction. *Advanced Functional Materials* **22**, 2987–2995 (2012).
- [211] Tumbleston, J. R. *et al.* The influence of molecular orientation on organic bulk heterojunction solar cells. *Nature Photonics* **8**, 385–391 (2014).
- [212] Wang, T., Ravva, M. K. & Brédas, J.-L. Impact of the Nature of the Side-Chains on the Polymer-Fullerene Packing in the Mixed Regions of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **26**, 5913–5921 (2016).
- [213] Menke, S. M. *et al.* Order enables efficient electron-hole separation at an organic heterojunction with a small energy loss. *Nature Communications* **9**, 277 (2018).
- [214] Jamieson, F. C. *et al.* Fullerene crystallisation as a key driver of charge separation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Chemical Science* **3**, 485–492 (2012).
- [215] Gelinas, S. *et al.* Ultrafast Long-Range Charge Separation in Organic Semiconductor Photovoltaic Diodes. *Science* **343**, 512–516 (2014).
- [216] Jakowitz, A. C. *et al.* Visualizing excitations at buried heterojunctions in organic semiconductor blends. *Nature Materials* **16**, 551–557 (2017).
- [217] Ndjawa, G. O. N. *et al.* Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells: The Impacts of Donor Semicrystallinity and Coexistence of Multiple Interfacial Charge-Transfer Bands. *Advanced Energy Materials* **7**, 1601995 (2017).
- [218] Bartelt, J. A., Lam, D., Burke, T. M., Sweetnam, S. M. & McGehee, M. D. Charge-Carrier Mobility Requirements for Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factor and External Quantum Efficiency >90%. *Advanced Energy Materials* **5**, 1500577 (2015).

- [219] Tang, Z. *et al.* A New Fullerene-Free Bulk-Heterojunction System for Efficient High-Voltage and High-Fill Factor Solution-Processed Organic Photovoltaics. *Advanced Materials* **27**, 1900–1907 (2015).
- [220] Bartesaghi, D. *et al.* Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells. *Nature Communications* **6**, 7083 (2015).
- [221] Proctor, C. M., Love, J. A. & Nguyen, T.-Q. Mobility Guidelines for High Fill Factor Solution-Processed Small Molecule Solar Cells. *Advanced Materials* **26**, 5957–5961 (2014).
- [222] Bartelt, J. A. *et al.* The Importance of Fullerene Percolation in the Mixed Regions of Polymer–Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **3**, 364–374 (2013).
- [223] Hoke, E. T. *et al.* Recombination in Polymer:Fullerene Solar Cells with Open-Circuit Voltages Approaching and Exceeding 1.0 V. *Advanced Energy Materials* **3**, 220–230 (2013).
- [224] Liu, J. *et al.* Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force. *Nature Energy* **1**, 16089 (2016).
- [225] Zheng, Z. *et al.* Efficient Charge Transfer and Fine-Tuned Energy Level Alignment in a THF-Processed Fullerene-Free Organic Solar Cell with 11.3% Efficiency. *Advanced Materials* **29**, 1604241 (2017).
- [226] Li, Y. *et al.* A near-infrared non-fullerene electron acceptor for high performance polymer solar cells. *Energy & Environmental Science* **10**, 1610–1620 (2017).
- [227] Eastham, N. D. *et al.* Hole-Transfer Dependence on Blend Morphology and Energy Level Alignment in Polymer: ITIC Photovoltaic Materials. *Advanced Materials* **30**, 1704263 (2018).
- [228] Baran, D. *et al.* Reduced voltage losses yield 10% efficient fullerene free organic solar cells with >1 V open circuit voltages. *Energy & Environmental Science* **9**, 3783–3793 (2016).

- [229] Vezie, M. S. *et al.* Impact of Marginal Exciton–Charge–Transfer State Offset on Charge Generation and Recombination in Polymer:Fullerene Solar Cells. *ACS Energy Letters* **4**, 2096–2103 (2019).
- [230] Qin, L. *et al.* Triplet Acceptors with a D-A Structure and Twisted Conformation for Efficient Organic Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 15043–15049 (2020).
- [231] Rafique, S. *et al.* An insight into the air stability of the benchmark polymer:fullerene photovoltaic films and devices: A comparative study. *Organic Electronics* **76**, 105456 (2020).
- [232] Luke, J. *et al.* Twist and Degrade—Impact of Molecular Structure on the Photostability of Nonfullerene Acceptors and Their Photovoltaic Blends. *Advanced Energy Materials* **9**, 1803755 (2019).
- [233] Glatthaar, M. *et al.* Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 390–393 (2007).
- [234] Hoke, E. T. *et al.* The Role of Electron Affinity in Determining Whether Fullerenes Catalyze or Inhibit Photooxidation of Polymers for Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2**, 1351–1357 (2012).
- [235] Weng, C.-N. *et al.* The influence of UV filter and Al/Ag moisture barrier layer on the outdoor stability of polymer solar cells. *Solar Energy* **199**, 308–316 (2020).
- [236] Wang, Y. *et al.* Stability of Nonfullerene Organic Solar Cells: From Built-in Potential and Interfacial Passivation Perspectives. *Advanced Energy Materials* **9**, 1900157 (2019).
- [237] Cha, H. *et al.* An Efficient, “Burn in” Free Organic Solar Cell Employing a Nonfullerene Electron Acceptor. *Advanced Materials* **29**, 1701156 (2017).

- [238] Pont, S. *et al.* Evidence for Strong and Weak Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester Photodimer Populations in Organic Solar Cells. *Chemistry of Materials* **31**, 6076–6083 (2019).
- [239] Li, N. *et al.* Abnormal strong burn-in degradation of highly efficient polymer solar cells caused by spinodal donor-acceptor demixing. *Nature Communications* **8**, 14541 (2017).
- [240] Ameen, M. Y., Shamjid, P., Abhijith, T. & Reddy, V. Solution processed transition metal oxide anode buffer layers for efficiency and stability enhancement of polymer solar cells. *Optical Materials* **75**, 491–500 (2018).
- [241] Li, Y., Yu, H., Huang, X., Wu, Z. & Xu, H. Improved performance for polymer solar cells using CTAB-modified MoO₃ as an anode buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **171**, 72–84 (2017).
- [242] Xu, C. *et al.* A wide temperature tolerance, solution-processed MoO_x interface layer for efficient and stable organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **159**, 136–142 (2017).
- [243] Xu, B. *et al.* Functional solid additive modified PEDOT:PSS as an anode buffer layer for enhanced photovoltaic performance and stability in polymer solar cells. *Scientific Reports* **7**, 45079 (2017).
- [244] Zhang, X., Zhang, B., Ouyang, X., Chen, L. & Wu, H. Polymer Solar Cells Employing Water-Soluble Polypyrrole Nanoparticles as Dopants of PEDOT:PSS with Enhanced Efficiency and Stability. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 18378–18384 (2017).
- [245] Xiong, J. *et al.* High alcohol-soluble MoO_x gel for interfacial layer in organic solar cells. *Current Applied Physics* **17**, 1021–1028 (2017).
- [246] Cheng, X. *et al.* Fluorinated Reduced Graphene Oxide as an Efficient Hole-Transport Layer for Efficient and Stable Polymer Solar Cells. *ACS Omega* **2**, 2010–2016 (2017).

- [247] Du, X. *et al.* Efficient Polymer Solar Cells Based on Non-fullerene Acceptors with Potential Device Lifetime Approaching 10 Years. *Joule* **3**, 215–226 (2019).
- [248] Ye, L. *et al.* Quenching to the Percolation Threshold in Organic Solar Cells. *Joule* **3**, 443–458 (2019).
- [249] Ghasemi, M. *et al.* Delineation of Thermodynamic and Kinetic Factors that Control Stability in Non-fullerene Organic Solar Cells. *Joule* **3**, 1328–1348 (2019).
- [250] Xiao, J. *et al.* An Operando Study on the Photostability of Nonfullerene Organic Solar Cells. *Solar RRL* **3**, 1900077 (2019).
- [251] Pfannmöller, M., Kowalsky, W. & Schröder, R. R. Visualizing physical, electronic, and optical properties of organic photovoltaic cells. *Energy & Environmental Science* **6**, 2871 (2013).
- [252] Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 98–100 (1918).
- [253] Holzwarth, U. & Gibson, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology* **6**, 534–534 (2011).
- [254] Lazzari, R. IsGISAXS: A program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands. *Journal of Applied Crystallography* **35**, 406–421 (2002).
- [255] Swaraj, S. *et al.* Nanomorphology of Bulk Heterojunction Photovoltaic Thin Films Probed with Resonant Soft X-ray Scattering. *Nano Letters* **10**, 2863–2869 (2010).
- [256] Xu, Z. *et al.* Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **19**, 1227–1234 (2009).

- [257] DeLongchamp, D. M., Kline, R. J., Fischer, D. A., Richter, L. J. & Toney, M. F. Molecular Characterization of Organic Electronic Films. *Advanced Materials* **23**, 319–337 (2011).
- [258] Lami, V. *et al.* Visualizing the Vertical Energetic Landscape in Organic Photovoltaics. *Joule* **3**, 2513–2534 (2019).
- [259] Alexeev, A., Loos, J. & Koetse, M. Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM). *Ultramicroscopy* **106**, 191–199 (2006).
- [260] Douhéret, O. *et al.* Nanoscale electrical characterization of organic photovoltaic blends by conductive atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* **89**, 032107 (2006).
- [261] Pingree, L. S. C., Reid, O. G. & Ginger, D. S. Imaging the Evolution of Nanoscale Photocurrent Collection and Transport Networks during Annealing of Polythiophene/Fullerene Solar Cells. *Nano Letters* **9**, 2946–2952 (2009).
- [262] Hamadani, B. H., Jung, S., Haney, P. M., Richter, L. J. & Zhitenev, N. B. Origin of Nanoscale Variations in Photoresponse of an Organic Solar Cell. *Nano Letters* **10**, 1611–1617 (2010).
- [263] Nonnenmacher, M., O’Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters* **58**, 2921–2923 (1991).
- [264] Spadafora, E. J., Demadrille, R., Ratier, B. & Grévin, B. Imaging the Carrier Photogeneration in Nanoscale Phase Segregated Organic Heterojunctions by Kelvin Probe Force Microscopy. *Nano Letters* **10**, 3337–3342 (2010).
- [265] Giridharagopal, R., Cox, P. A. & Ginger, D. S. Functional Scanning Probe Imaging of Nanostructured Solar Energy Materials. *Accounts of Chemical Research* **49**, 1769–1776 (2016).

- [266] Masters, R. C. *et al.* Sub-nanometre resolution imaging of polymer–fullerene photovoltaic blends using energy-filtered scanning electron microscopy. *Nature Communications* **6**, 6928 (2015).
- [267] Yang, X. *et al.* Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Letters* **5**, 579–583 (2005).
- [268] Moon, J. S., Takacs, C. J., Sun, Y. & Heeger, A. J. Spontaneous Formation of Bulk Heterojunction Nanostructures: Multiple Routes to Equivalent Morphologies. *Nano Letters* **11**, 1036–1039 (2011).
- [269] Ren, G., Ahmed, E. & Jenekhe, S. A. Non-Fullerene Acceptor-Based Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells: Engineering the Nanomorphology via Processing Additives. *Advanced Energy Materials* **1**, 946–953 (2011).
- [270] Zhao, W. *et al.* Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 7148–7151 (2017).
- [271] Drummy, L. F. *et al.* Molecular-Scale and Nanoscale Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunctions: Energy-Filtered TEM and Low-Dose HREM †. *Chemistry of Materials* **23**, 907–912 (2011).
- [272] Dkhil Sadok Ben *et al.* Toward High-Temperature Stability of PTB7-Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Fullerene Size and Solvent Additive. *Advanced Energy Materials* **7**, 1601486 (2016).
- [273] Mu, X., Mazilkin, A., Sprau, C., Colsmann, A. & Kübel, C. Mapping structure and morphology of amorphous organic thin films by 4D-STEM pair distribution function analysis. *Microscopy* **68**, 301–309 (2019).
- [274] Pfannmöller, M. *et al.* Quantitative Tomography of Organic Photovoltaic Blends at the Nanoscale. *Nano Letters* **15**, 6634–6642 (2015).

- [275] Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer US, 2009), second edn.
- [276] Rong, Y. Analytical Electron Microscope (AEM). In Rong, Y. (ed.) *Characterization of Microstructures by Analytical Electron Microscopy (AEM)*, 1–35 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2012).
- [277] Richardson, W. H. Bayesian-Based Iterative Method of Image Restoration. *Journal of the Optical Society of America* **62**, 55 (1972).
- [278] Lucy, L. B. An iterative technique for the rectification of observed distributions. *The Astronomical Journal* **79**, 745 (1974).
- [279] Egerton, R., Wang, F., Malac, M., Moreno, M. & Hofer, F. Fourier-ratio deconvolution and its Bayesian equivalent. *Micron* **39**, 642–647 (2008).
- [280] Wang, F., Egerton, R. & Malac, M. Use of Fourier-ratio deconvolution for processing low-loss EELS spectra. *Microscopy and Microanalysis* **14**, 1412–1413 (2008).
- [281] Benner, G., Niebel, H. & Pavia, G. Nano beam diffraction and precession in an energy filtered C_s corrected transmission electron microscope. *Crystal Research and Technology* **46**, 580–588 (2011).
- [282] Lecante, J., Ballu, Y. & Newns, D. M. Electron-Surface-Plasmon Scattering Using a Parabolic Nontouching Trajectory. *Physical Review Letters* **38**, 36–40 (1977).
- [283] Egerton, R. F. Limits to the spatial, energy and momentum resolution of electron energy-loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* **107**, 575–586 (2007).
- [284] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. Solid State Physisc. *Solid State Physisc Sounders College* (1976).
- [285] Wade, R. A brief look at imaging and contrast transfer. *Ultramicroscopy* **46**, 145–156 (1992).

- [286] Zhu, J., Penczek, P. A., Schröder, R. & Frank, J. Three-Dimensional Reconstruction with Contrast Transfer Function Correction from Energy-Filtered Cryoelectron Micrographs: Procedure and Application to the 70S *Escherichia coli* Ribosome. *Journal of Structural Biology* **118**, 197–219 (1997).
- [287] Hanssen, E. (ed.) *Cellular Imaging*. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering (Springer International Publishing, Cham, 2018).
- [288] Frank, J. *Electron Tomography: Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell* (Springer, New York, NY, 2006).
- [289] Gilbert, P. Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections. *Journal of Theoretical Biology* **36**, 105–117 (1972).
- [290] Hartel, P., Preikszas, D., Spehr, R., Müller, H. & Rose, H. Mirror corrector for low-voltage electron microscopes. In *Advances in Imaging and Electron Physics*, vol. 120, 41–133 (Elsevier, 2003).
- [291] Joy, D. C. & Joy, C. S. Low voltage scanning electron microscopy. *Micron* **27**, 247–263 (1996).
- [292] Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy*, vol. 45 of *Springer Series in Optical Sciences* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998).
- [293] Reimer, L. & O’Shea, D. C. *Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy* (SPIE PRESS, 1993).
- [294] Reichelt, R. Scanning Electron Microscopy. In Hawkes, P. W. & Spence, J. C. H. (eds.) *Science of Microscopy*, 133–272 (Springer New York, New York, NY, 2007).
- [295] Chung, M. S. & Everhart, T. E. Simple calculation of energy distribution of low-energy secondary electrons emitted from metals under

- electron bombardment. *Journal of Applied Physics* **45**, 707–709 (1974).
- [296] Cazaux, J. Material contrast in SEM: Fermi energy and work function effects. *Ultramicroscopy* **110**, 242–253 (2010).
- [297] Henke, B. L., Liesegang, J. & Smith, S. D. Soft-x-ray-induced secondary-electron emission from semiconductors and insulators: Models and measurements. *Physical Review B* **19**, 3004–3021 (1979).
- [298] Cazaux, J. E-Induced secondary electron emission yield of insulators and charging effects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **244**, 307–322 (2006).
- [299] Zhou, Y. *et al.* Quantitative secondary electron imaging for work function extraction at atomic level and layer identification of graphene. *Scientific Reports* **6**, 21045 (2016).
- [300] Stehling, N. *et al.* New perspectives on nano-engineering by secondary electron spectroscopy in the helium ion and scanning electron microscope. *MRS Communications* **8**, 226–240 (2018).
- [301] Kazemian, P., Mentink, S. A. M., Rodenburg, C. & Humphreys, C. J. Quantitative secondary electron energy filtering in a scanning electron microscope and its applications. *Ultramicroscopy* **107**, 140–150 (2007).
- [302] Masters, R. C. *et al.* Mapping Polymer Molecular Order in the SEM with Secondary Electron Hyperspectral Imaging. *Advanced Science* **6**, 1801752 (2019).
- [303] Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis* **1**, 2–11 (1979).

- [304] Cazaux, J. From the physics of secondary electron emission to image contrasts in scanning electron microscopy. *Journal of Electron Microscopy* **61**, 261–284 (2012).
- [305] Suga, M. *et al.* Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials. *Progress in Solid State Chemistry* **42**, 1–21 (2014).
- [306] Cazaux, J. Electron back-scattering coefficient below 5 keV: Analytical expressions and surface-barrier effects. *Journal of Applied Physics* **112**, 084905 (2012).
- [307] Müllerová, I. Imaging of specimens at optimized low and very low energies in scanning electron microscopes. *Scanning* **23**, 379–394 (2006).
- [308] Izenman, A. J. *Modern Multivariate Statistical Techniques: Regression, Classification, and Manifold Learning*. Springer Texts in Statistics (Springer-Verlag, New York, 2008).
- [309] Torruella, P. *et al.* Clustering analysis strategies for electron energy loss spectroscopy (EELS). *Ultramicroscopy* **185**, 42–48 (2018).
- [310] Bonnet, N., Brun, N. & Colliex, C. Extracting information from sequences of spatially resolved EELS spectra using multivariate statistical analysis. *Ultramicroscopy* **77**, 97–112 (1999).
- [311] Bosman, M., Watanabe, M., Alexander, D. & Keast, V. Mapping chemical and bonding information using multivariate analysis of electron energy-loss spectrum images. *Ultramicroscopy* **106**, 1024–1032 (2006).
- [312] Gavish, M. & Donoho, D. L. Optimal Shrinkage of Singular Values. *IEEE Transactions on Information Theory* **63**, 2137–2152 (2017).
- [313] Potapov, P. & Lubk, A. Optimal principal component analysis of STEM XEDS spectrum images. *Advanced Structural and Chemical Imaging* **5**, 4 (2019).

- [314] Nadler, B. Finite sample approximation results for principal component analysis: A matrix perturbation approach. *The Annals of Statistics* **36** (2008).
- [315] Kritchman, S. & Nadler, B. Determining the number of components in a factor model from limited noisy data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **94**, 19–32 (2008).
- [316] Gavish, M. & Donoho, D. L. The Optimal Hard Threshold for Singular Values is $4/\sqrt{3}$. *IEEE Transactions on Information Theory* **60**, 5040–5053 (2014).
- [317] Spiegelberg, J. *et al.* Local low rank denoising for enhanced atomic resolution imaging. *Ultramicroscopy* **187**, 34–42 (2018).
- [318] Bonnet, N. & Nuzillard, D. Independent component analysis: A new possibility for analysing series of electron energy loss spectra. *Ultramicroscopy* **102**, 327–337 (2005).
- [319] de la Peña, F. *et al.* Mapping titanium and tin oxide phases using EELS: An application of independent component analysis. *Ultramicroscopy* **111**, 169–176 (2011).
- [320] Rossouw, D. *et al.* Multicomponent Signal Unmixing from Nanohectostructures: Overcoming the Traditional Challenges of Nanoscale X-ray Analysis via Machine Learning. *Nano Letters* **15**, 2716–2720 (2015).
- [321] Nicoletti, O. *et al.* Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles. *Nature* **502**, 80–84 (2013).
- [322] de Juan, A. & Tauler, R. Multivariate Curve Resolution: 50 years addressing the mixture analysis problem – A review. *Analytica Chimica Acta* **1145**, 59–78 (2021).

- [323] Cai, R.-F., Chang, M.-T., Lo, S.-C. & Chen, C.-C. Novel spectral unmixing approach for electron energy-loss spectroscopy. *New Journal of Physics* **22**, 033029 (2020).
- [324] Lavoie, F. B., Braidy, N. & Gosselin, R. Including noise characteristics in MCR to improve mapping and component extraction from spectral images. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **153**, 40–50 (2016).
- [325] Dobigeon, N. & Brun, N. Spectral mixture analysis of EELS spectrum-images. *Ultramicroscopy* **120**, 25–34 (2012).
- [326] Roweis, S. T. & Saul, L. K. Nonlinear Dimensionality Reduction by Locally Linear Embedding. *Science* **290**, 2323–2326 (2000).
- [327] McInnes, L. & Healy, J. UMAP: Uniform Manifold Approximation and Projection for Dimension Reduction. *arXiv:1802.03426 [cs, stat]* (2018). 1802.03426.
- [328] Tenenbaum, J. B. A Global Geometric Framework for Nonlinear Dimensionality Reduction. *Science* **290**, 2319–2323 (2000).
- [329] van der Maaten, L. & Hinton, G. Visualizing Data using t-SNE. *Journal of Machine Learning Research* **9**, 2579–2605 (2008).
- [330] Kruskal, J. B. Nonmetric multidimensional scaling: A numerical method. *Psychometrika* **29**, 115–129 (1964).
- [331] Pedregosa, F. et al. Scikit-learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research* **12**, 2825–2830 (2011).
- [332] Breiman, L. Random Forests. *Machine Learning* **45**, 5–32 (2001).
- [333] SciPy 1.0 Contributors et al. SciPy 1.0: Fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nature Methods* **17**, 261–272 (2020).
- [334] Arthur, D. & Vassilvitskii, S. K-Means++: The advantages of careful seeding. In *Proceedings of the Eighteenth Annual ACM-SIAM*

Symposium on Discrete Algorithms, SODA '07, 1027–1035 (Society for Industrial and Applied Mathematics, USA, 2007).

- [335] Sculley, D. Web-scale k-means clustering. In *Proceedings of the 19th International Conference on World Wide Web - WWW '10*, 1177 (ACM Press, Raleigh, North Carolina, USA, 2010).
- [336] Zhang, T., Ramakrishnan, R. & Livny, M. BIRCH: An efficient data clustering method for very large databases. *ACM SIGMOD Record* **25**, 103–114 (1996).
- [337] Schubert, E. & Rousseeuw, P. J. Faster k-Medoids Clustering: Improving the PAM, CLARA, and CLARANS Algorithms. In Amato, G., Gennaro, C., Oria, V. & Radovanović, M. (eds.) *Similarity Search and Applications*, vol. 11807, 171–187 (Springer International Publishing, Cham, 2019).
- [338] Schubert, E., Sander, J., Ester, M., Kriegel, H. P. & Xu, X. DBSCAN Revisited, Revisited: Why and How You Should (Still) Use DBSCAN. *ACM Transactions on Database Systems* **42**, 1–21 (2017).
- [339] Schubert, E. & Gertz, M. Improving the cluster structure extracted from OPTICS plots. In *LWDA* (2018).
- [340] Nguyen, N. & Caruana, R. Consensus Clusterings. In *Seventh IEEE International Conference on Data Mining (ICDM 2007)*, 607–612 (IEEE, Omaha, NE, USA, 2007).
- [341] Liu, H., Wu, J., Liu, T., Tao, D. & Fu, Y. Spectral Ensemble Clustering via Weighted K-Means: Theoretical and Practical Evidence. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering* **29**, 1129–1143 (2017).
- [342] Wang, X., Yang, C. & Zhou, J. Clustering aggregation by probability accumulation. *Pattern Recognition* **42**, 668–675 (2009).

- [343] Domeniconi, C. & Al-Razgan, M. Weighted cluster ensembles: Methods and analysis. *ACM Transactions on Knowledge Discovery from Data* **2**, 1–40 (2009).
- [344] Mishra, S. & Molinaro, R. Estimates on the generalization error of Physics Informed Neural Networks (PINNs) for approximating PDEs II: A class of inverse problems. *arXiv:2007.1138 null* (2020). 2007.1138.
- [345] Topchy, A., Jain, A. & Punch, W. Combining multiple weak clusterings. In *Third IEEE International Conference on Data Mining*, 331–338 (IEEE Comput. Soc, Melbourne, FL, USA, 2003).
- [346] Li, T., Ding, C. & Jordan, M. I. Solving Consensus and Semi-supervised Clustering Problems Using Nonnegative Matrix Factorization. In *Seventh IEEE International Conference on Data Mining (ICDM 2007)*, 577–582 (IEEE, Omaha, NE, USA, 2007).
- [347] Ronan, T., Anastasio, S., Qi, Z., Sloutsky, R. & Naegle, K. M. OpenEnsembles: A Python Resource for Ensemble Clustering **6** (2018).
- [348] Wu, Y. *et al.* Local Shannon entropy measure with statistical tests for image randomness. *Information Sciences* **222**, 323–342 (2013).
- [349] Kammerer, J. A. *et al.* Stabilizing γ -MgH₂ at Nanotwins in Mechanically Constrained Nanoparticles. *Advanced Materials* 2008259 (2021).
- [350] Nersesyan, M. D. Synthesis of titanium and zirconium nitrohydrides in combustion regime. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* **29**, 860–863 (1984).
- [351] Manchester, F. D., San-Martin, A. & Pitre, J. M. The H-Pd (hydrogen-palladium) System. *Journal of Phase Equilibria* **15**, 62–83 (1994).
- [352] Ritchie, R. H. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Physical Review* **106**, 874–881 (1957).

- [353] Baldi, A. *et al.* Mg/Ti multilayers: Structural and hydrogen absorption properties. *Physical Review B* **81**, 224203 (2010).
- [354] Mittemeijer, E. J. *Fundamentals of Materials Science* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011).
- [355] Baldi, A. *et al.* Quasifree Mg–H thin films. *Applied Physics Letters* **95**, 071903 (2009).
- [356] Zhang, J. *et al.* Metal Hydride Nanoparticles with Ultrahigh Structural Stability and Hydrogen Storage Activity Derived from Micro-encapsulated Nanoconfinement. *Advanced Materials* **29**, 1700760 (2017).
- [357] Dura, J. A. *et al.* Porous Mg formation upon dehydrogenation of MgH₂ thin films. *Journal of Applied Physics* **109**, 093501 (2011).
- [358] Mooij, L. & Dam, B. Hysteresis and the role of nucleation and growth in the hydrogenation of Mg nanolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 2782–2792 (2013).
- [359] Lee, W.-Y., Bristowe, P. D., Gao, Y. & Merkle, K. L. The atomic structure of twin boundaries in rutile. *Philosophical Magazine Letters* **68**, 309–314 (1993).
- [360] Danaie, M. & Mitlin, D. TEM analysis and sorption properties of high-energy milled MgH₂ powders. *Journal of Alloys and Compounds* **476**, 590–598 (2009).
- [361] Zhang, D. *et al.* Atomic-resolution transmission electron microscopy of electron beam-sensitive crystalline materials. *Science* **359**, 675–679 (2018).
- [362] Meng, D. W. *et al.* High-pressure polymorphic transformation of rutile to α -PbO₂-type TiO₂ at {011}₂ twin boundaries. *Micron* **39**, 280–286 (2008).

- [363] Hwang, S.-L., Shen, P., Chu, H.-T. & Yui, T.-F. Nanometer-Size α -PbO₂-Type TiO₂ in Garnet: A Thermobarometer for Ultrahigh-Pressure Metamorphism. *Science* **288**, 321–324 (2000).
- [364] Porter, D. A., Easterling, K. E. & Sherif, M. Y. *Phase Transformations in Metals and Alloys* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2009), 3rd ed edn.
- [365] Hamm, M. *et al.* In situ observation of hydride nucleation and selective growth in magnesium thin-films with environmental transmission electron microscopy. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 32112–32123 (2019).
- [366] Schroeder, D. J. *Astronomical Optics* (Academic Press, San Diego, 2000), 2nd ed edn.
- [367] Pfannmöller, M. *Visualisierung von Nanostrukturen in organischen, photoaktiven Mischsystemen durch dreidimensionale analytische Elektronenmikroskopie*. Ph.D. thesis, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig (2013).
- [368] Watts, B., Belcher, W. J., Thomsen, L., Ade, H. & Dastoor, P. C. A Quantitative Study of PCBM Diffusion during Annealing of P3HT:PCBM Blend Films. *Macromolecules* **42**, 8392–8397 (2009).
- [369] Zhang, C. *et al.* Effect of Non-fullerene Acceptors' Side Chains on the Morphology and Photovoltaic Performance of Organic Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 33906–33912 (2017).
- [370] Frank, J. Single-Particle Reconstruction of Biological Molecules—Story in a Sample (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **57**, 10826–10841 (2018).
- [371] Lin, Y. L., Fusella, M. A. & Rand, B. P. The Impact of Local Morphology on Organic Donor/Acceptor Charge Transfer States. *Advanced Energy Materials* **8**, 1702816 (2018).

- [372] Keller, J. W., Coplan, M. A. & Goruganthu, R. Electron energy loss spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Astrophysical Journal* **391**, 872 (1992).
- [373] Lingerfelt, D. B., Ganesh, P., Jakowski, J. & Sumpter, B. G. Understanding Beam-Induced Electronic Excitations in Materials. *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**, 1200–1214 (2020).
- [374] Kästner, C., Vandewal, K., Egbe, D. A. M. & Hoppe, H. Revelation of Interfacial Energetics in Organic Multiheterojunctions. *Advanced Science* **4**, 1600331 (2017).
- [375] Lucas, S. *et al.* Molecular Donor–Acceptor Dyads for Efficient Single-Material Organic Solar Cells. *Solar RRL* **5**, 2000653 (2021).
- [376] Materna Mikmeková, E. *et al.* Low-energy electron microscopy of graphene outside UHV: Electron-induced removal of PMMA residues used for graphene transfer. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **241**, 146873 (2020).
- [377] Cazaux, J. Some considerations on the secondary electron emission, δ , from e- irradiated insulators. *Journal of Applied Physics* **85**, 1137–1147 (1998).
- [378] Opitz, A. *et al.* Charge Separation at Nanostructured Molecular Donor–Acceptor Interfaces. In *Elementary Processes in Organic Photovoltaics*, Advances in Polymer Science, 77–108 (Springer, Cham, 2017).
- [379] Lemelin, V. & Sanche, L. High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy: Absolute Cross Section Measurements for Low Energy Electron Scattering from Biomolecules. In Pereira, A. S., Tavares, P. & Limão-Vieira, P. (eds.) *Radiation in Bioanalysis*, vol. 8, 3–42 (Springer International Publishing, Cham, 2019).
- [380] Fromme, B., Koch, C., Deussen, R. & Kisker, E. Resonant Exchange Scattering in Dipole-Forbidden d - d Excitations in NiO(100). *Physical Review Letters* **75**, 693–696 (1995).

- [381] Maschmann, M., Placidus Amama & Timothy Fisher. *Enhanced Control of Single-Walled Carbon Nanotube Properties Using MPCVD with DC Electrical Bias.* (INTECH Open Access Publisher, 2011).
- [382] Ibach, H. *Physics of Surfaces and Interfaces* (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- [383] Laue, M. *MC 2019 Berlin Microscopy Conference - Abstracts* (Universität Regensburg, 2019).
- [384] McCormick, M., Liu, X., Jomier, J., Marion, C. & Ibanez, L. ITK: Enabling reproducible research and open science. *Frontiers in Neuroinformatics* **8** (2014).
- [385] Jain, A., Persson, K. A. & Ceder, G. Research Update: The materials genome initiative: Data sharing and the impact of collaborative ab initio databases. *APL Materials* **4**, 053102 (2016).
- [386] Han, G., Guo, Y., Song, X., Wang, Y. & Yi, Y. Terminal π - π stacking determines three-dimensional molecular packing and isotropic charge transport in an A- π -A electron acceptor for non-fullerene organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **5**, 4852–4857 (2017).
- [387] Katrin Kast, A. et al. Revealing phase separation and crystallinity in small molecule solar cells using 3D electron microscopy. In European Microscopy Society (ed.) *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*, 874–875 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016).
- [388] Han, G., Guo, Y., Ma, X. & Yi, Y. Atomistic Insight Into Donor/Acceptor Interfaces in High-Efficiency Nonfullerene Organic Solar Cells. *Solar RRL* **2**, 1800190 (2018).
- [389] Golla-Schindler, U., Benner, G. & Putnis, A. Laterally resolved EELS for ELNES mapping of the Fe L_{2,3}- and O K-edge. *Ultramicroscopy* **96**, 573–582 (2003).

- [390] Wachsmuth, P. *et al.* High-energy collective electronic excitations in free-standing single-layer graphene. *Physical Review B* **88**, 075433 (2013).
- [391] Jiao, X., Ye, L. & Ade, H. Quantitative Morphology-Performance Correlations in Organic Solar Cells: Insights from Soft X-Ray Scattering. *Advanced Energy Materials* **7**, 1700084 (2017).
- [392] Raigoza, A. F., Dugger, J. W. & Webb, L. J. Review: Recent Advances and Current Challenges in Scanning Probe Microscopy of Biomolecular Surfaces and Interfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 9249–9261 (2013).
- [393] Wang, F., Henninen, T. R., Keller, D. & Erni, R. Noise2Atom: Unsupervised denoising for scanning transmission electron microscopy images. *Applied Microscopy* **50**, 23 (2020).
- [394] Benner, G. *et al.* Corrected OMEGA In-column Energy Filter in Practice: Energy Resolution and Stability. *Microscopy and Microanalysis* **10**, 860–861 (2004).
- [395] Peña, F. D. L. *et al.* Hyperspy/hyperspy v1.5+doi. Zenodo (2019).
- [396] Fitzgibbon, A., Pilu, M. & Fisher, R. Direct least squares fitting of ellipses. In *Proceedings of 13th International Conference on Pattern Recognition*, 253–257 vol.1 (IEEE, Vienna, Austria, 1996).
- [397] Saxton, W. O., Baumeister, W. & Hahn, M. Three-dimensional reconstruction of imperfect two-dimensional crystals. *Ultramicroscopy* **13**, 57–70 (1984).
- [398] van Aarle, W. *et al.* The ASTRA Toolbox: A platform for advanced algorithm development in electron tomography. *Ultramicroscopy* **157**, 35–47 (2015).
- [399] Palenstijn, W. J., Batenburg, K. J. & Sijbers, J. Performance improvements for iterative electron tomography reconstruction using

- graphics processing units (GPUs). *Journal of Structural Biology* **176**, 250–253 (2011).
- [400] Schröder, R. R. *et al.* DELTA - A Novel Ultra-Low Voltage SEM for Electron Spectroscopic Imaging. *Microscopy and Microanalysis* **24**, 626–627 (2018).
- [401] De Lathauwer, L., De Moor, B. & Vandewalle, J. A Multilinear Singular Value Decomposition. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications* **21**, 1253–1278 (2000).
- [402] Vervliet, N., Debals, O., Sorber, L., Van Barel, M. & De Lathauwer, M. Tensorlab 3.0; <http://www.tensorlab.net> (2016).
- [403] van der Walt, S. *et al.* Scikit-image: Image processing in Python. *PeerJ* **2**, e453 (2014).
- [404] Freedman, D. & Diaconis, P. On the histogram as a density estimator:L 2 theory. *Zeitschrift fr Wahrscheinlichkeitstheorie und Verwandte Gebiete* **57**, 453–476 (1981).
- [405] Gražulis, S. *et al.* Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **42**, 726–729 (2009).
- [406] Jain, A. *et al.* The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials* **1**, 011002 (2013).
- [407] Donkersloot, H. C. & Van Vucht, J. H. N. Martensitic transformations in gold-titanium, palladium-titanium and platinum-titanium alloys near the equiatomic composition. *Journal of the Less Common Metals* **20**, 83–91 (1970).
- [408] Nevitt, M. & Downey, J. A family of intermetallic phases having the Si₂ Mo-type structure. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* **224**, 195–196 (1962).

- [409] Selhaoui, N., Gachon, J. C. & Hertz, J. A thermodynamic study of the Pd-Ti system. *Journal of the Less Common Metals* **154**, 137–147 (1989).
- [410] Schubert, K., Bhan, S. & Krautwasser, S. Strukturuntersuchungen in den Systemen Ti-Pd und Ti-Pt. *Zeitschrift für Metallkunde* **59**, 724–729 (1968).
- [411] Baba, K., Miyagawa, U., Watanabe, K., Sakamoto, Y. & Flanagan, T. B. Electrical resistivity changes due to interstitial hydrogen in palladium-rich substitutional alloys. *Journal of Materials Science* **25**, 3910–3916 (1990).
- [412] Poon, S. J. Structural dependence of the superconducting transition temperature in liquid-quenched alloys based on the group IV B elements. *Solid State Communications* **47**, 431–434 (1983).
- [413] Makongo, J. P. A. et al. Crystal structure of trimagnesium mono-palladium, Mg₃Pd. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **220**, 289–404 (2005).
- [414] Ferro, R. Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli elementi piu electropositivi. IV. Le fasi gamma dei sistemi Mg-Rh e Mg-Pd. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, Serie 8* 70–73 (1960).
- [415] Stadelmaier, H. H. & Hardy, W. K. Ternäre Kohlenstofflegierungen von Palladium und Platin mit Magnesium, Aluminium, Zink, Gallium, Germanium, Kadmium, Indium, Zinn, Quecksilber, Thallium und Blei. *Zeitschrift Für Metallkunde* **52**, 391–396 (1961).
- [416] Kripyakevich, P. I. & Gladyshevskii, E. I. Crystal Structures of some compounds of Palladium with Magnesium. *Sov. Phys. Crystallogr* **5**, 552–554 (1960).
- [417] Ferro, R. Research on the alloys of noble metals with the more electropositive elements: II. Micrographic and roentgenographic ex-

- amination of the magnesium-palladium alloys. *Journal of the Less Common Metals* **1**, 424–438 (1959).
- [418] Oh, K., Morikawa, H., Iwai, S. & Aoki, H. The crystal structure of magnesite. *American Mineralogist* **58**, 1029–1033 (1973).
- [419] von Zigan, F. & Rothbauer, R. Neutronenbeugungsmessungen am Brucit. *Neues Jahrbuch für Mineralogie: Monatshefte* **137** (1967).
- [420] Catti, M., Ferraris, G., Hull, S. & Pavese, A. Static compression and H disorder in brucite, $Mg(OH)_2$, to 11 GPa: A powder neutron diffraction study. *Physics and Chemistry of Minerals* **22**, 200–206 (1995).
- [421] Chizmeshya, A., McKelvy, M., Sharma, R., Carpenter, R. & Bearat, H. Density functional theory study of the decomposition of $Mg(OH)_2$: A lamellar dehydroxylation model. *Materials Chemistry and Physics* **77**, 416–425 (2002).
- [422] Barth, T. F. W. & Posnjak, E. Spinel structures: With and without variate atom equipoints. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **82**, 325–341 (1932).
- [423] Lecerf, A. Sur Quelques Proprietes Chimiques Des Oxydes TiO Et Ti_2O_3 -Preparation Et Etudes De Nouveaux Composes Ternaires Oxygenes Du Titane Trivalent. In *Annales de Chimie France*, vol. 7, 513–& (1962).
- [424] Yang, H. & Hazen, R. M. Comparative high-pressure crystal chemistry of karrooite, $MgTi_2O_5$, with different ordering states. *American Mineralogist* **84**, 130–137 (1999).
- [425] Er, S., van Setten, M., de Wijs, G. & Brocks, G. First-principles modelling of magnesium titanium hydrides. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 074208–1–074208–13 (2010).
- [426] Kyoi, D. et al. A new ternary magnesium–titanium hydride Mg_7TiH_x with hydrogen desorption properties better than both binary magne-

sium and titanium hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* **372**, 213–217 (2004).

- [427] Roennebro, E., Kyo, D., Kitano, A., Kitano, Y. & Sakai, T. Hydrogen sites analysed by X-ray synchrotron diffraction in Mg_7TiH_{13-16} made at gigapascal high-pressure. *Journal of Alloys and Compounds* **404**, 68–72 (2005).
- [428] Shelyapina, M., Fruchart, D. & Wolfers, P. Electronic structure and stability of new FCC magnesium hydrides Mg_7MH_{16} and Mg_6MH_{16} ($M = Ti, V, Nb$): An ab initio study. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2025–2032 (2010).
- [429] EELS.info: EELS Atlas. MgO particles on holey C film. c2020; [accessed 19.06.2020]. <https://eels.info/atlas>.
- [430] Wang, Z. L. Electron reflection, diffraction and imaging of bulk crystal surfaces in TEM and STEM. *Reports on Progress in Physics* **56**, 997–1065 (1993).

Anhang

A. Magnesium / Magnesiumhydrid: Dehydrogenierungsdynamik und struk- turelle Einflüsse

A.1. Untersuchung der unbekannten Phase in den Beugungsbildern

Höchst wahrscheinlich handelt es sich bei der nicht identifizierbaren Phase (siehe Abschnitt 6.1.2) um eine Oberflächenverbindung, die sich während der Hydrogenierung durch Verunreinigungen mit Sauerstoff, CO₂, H₂O oder Kohlenwasserstoffen im Ar-H-Gemisch der damals neuen Gasanlage gebildet hat. Daher wurden zur Identifikation der unbekannten Phase mit den Gitterabständen 0,160, 0,139 und 0,090 nm 26 Verbindungen aus Mg, Ti, Pd, C, O und H in Betracht gezogen, ohne eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen deren simulierten und dem gemittelten Beugungsbild (Abb. 6.6, Abb. A.1) zu finden. Die Kristallstrukturen wurden entweder über die *Crystallography Open Database*⁴⁰⁵ oder das *Materials Project*⁴⁰⁶ bezogen. Die untersuchten Verbindungen sind: PdT⁴⁰⁷, PdT₂⁴⁰⁸, Pd₃Ti⁴⁰⁹, Pd₃Ti₂⁴¹⁰, Pd₅Ti₃⁴¹⁰, Pd_{3.6}Ti_{0.4}⁴¹¹, Pd_{0.2}Ti_{0.8}⁴¹²; Mg₃Pd⁴¹³, Mg₅Pd₂⁴¹⁴, MgPd⁴¹⁵, Mg_{1.8}Pd_{2.2}⁴¹⁶, MgPd₃⁴¹⁷, MgCO₃⁴¹⁸;

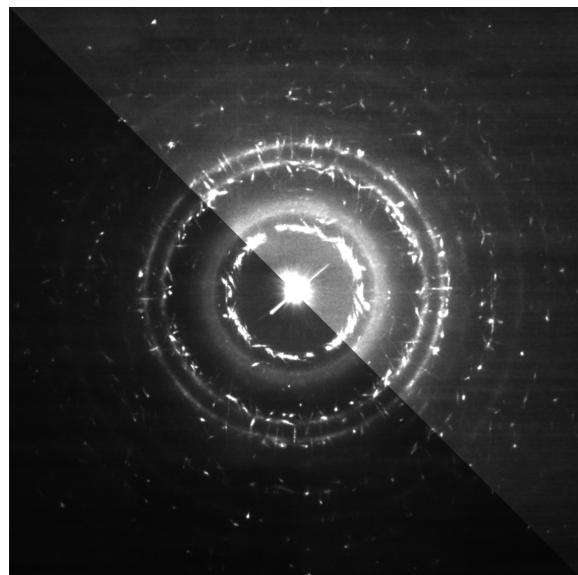


Abb. A.1: Vollständiges, kombiniertes Beugungsbild der lamellaren Defekte aus Abb. 6.6. Der Kontrast wurde unterschiedlich angepasst um Reflexionen mit hoher und niedriger Intensität sichtbar zu machen.

$\text{Mg(OH)}_2^{419,420}$, $\text{Mg}_4\text{H}_2\text{O}_5^{421}$, $\text{Mg}_5\text{H}_8\text{O}_9^{421}$;

$\text{Mg}_2\text{O}_4\text{Ti}^{422}$, $\text{MgO}_4\text{Ti}_2^{423}$, $\text{MgO}_5\text{Ti}^{424}$;

$\text{Mg}_3\text{TiH}_8^{425}$, $\text{Mg}_7\text{TiH}_{12.7}^{426}$, $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}^{427}$, $\text{Mg}_6\text{TiH}_{16}^{428}$, MgTiH_4^{425} , $\text{MgTi}_3\text{H}_8^{425}$

und $\text{MgTi}_7\text{H}_{16}^{425}$

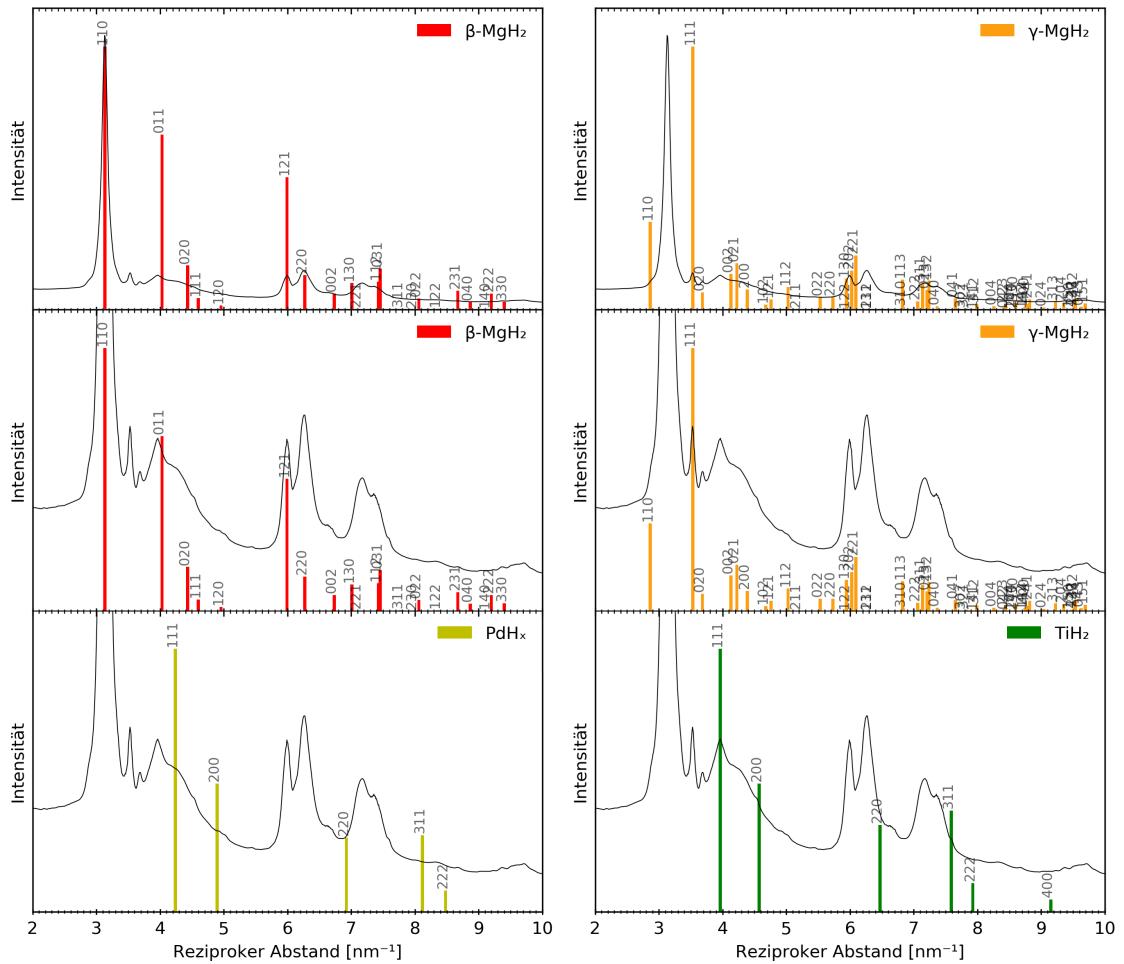


Abb. A.2: Radial gemitteltes Intensitätsprofil des kombinierten Beugungsbildes der lamellaren Defektstrukturen (Abb. 6.6) mit simulierten β -MgH₂-, γ -MgH₂-, PdH_x- ($x = 1$) und TiH₂-Reflexionen. Für die Simulationen von β -MgH₂, γ -MgH₂ und TiH₂ wurden die selbst bestimmten Gitterparameter verwendet (Abschnitt 6.1.2)

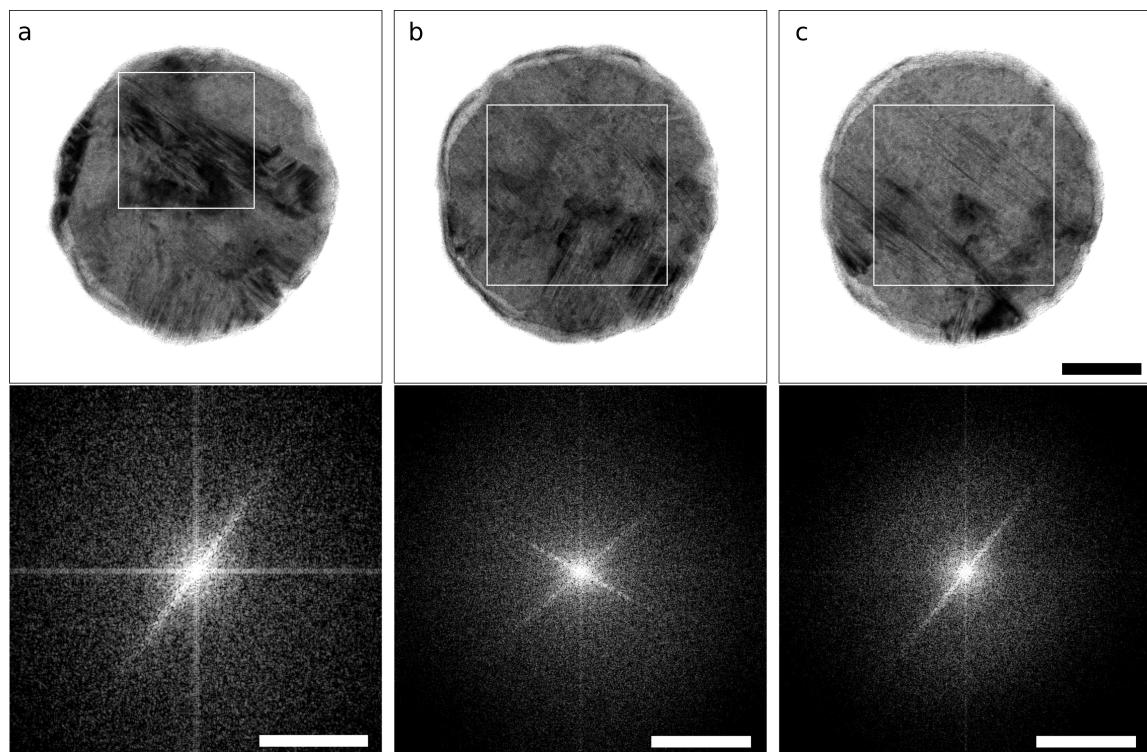


Abb. A.3: In Abb. 6.5 gezeigte hydrogenierte NP mit zugehörigen Schnellen Fourier-Transformierten (FFT). Die weißen Kästchen zeigen den ausgewählten Bereich der FFT; Skala TEM-Hellfeldaufnahmen 100 nm, Skala FFT $0,5 \text{ nm}^{-1}$.

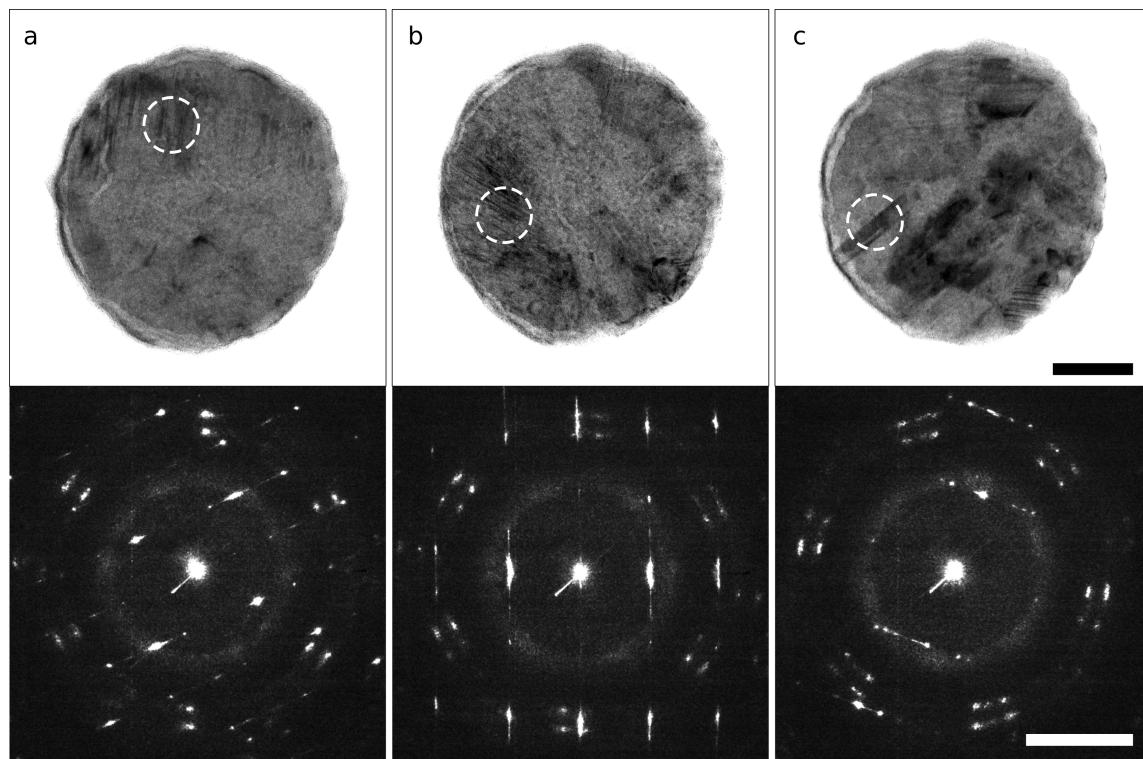


Abb. A.4: Hydrogenierte NP (oben) mit nicht indizierbaren NBD-Beugungsbildern (unten). Die gestrichelten Kreise markieren das NBD-Volumen; Skala TEM-Hellfeldaufnahmen 100 nm, Skala Beugungsbilder $0,5 \text{ nm}^{-1}$.

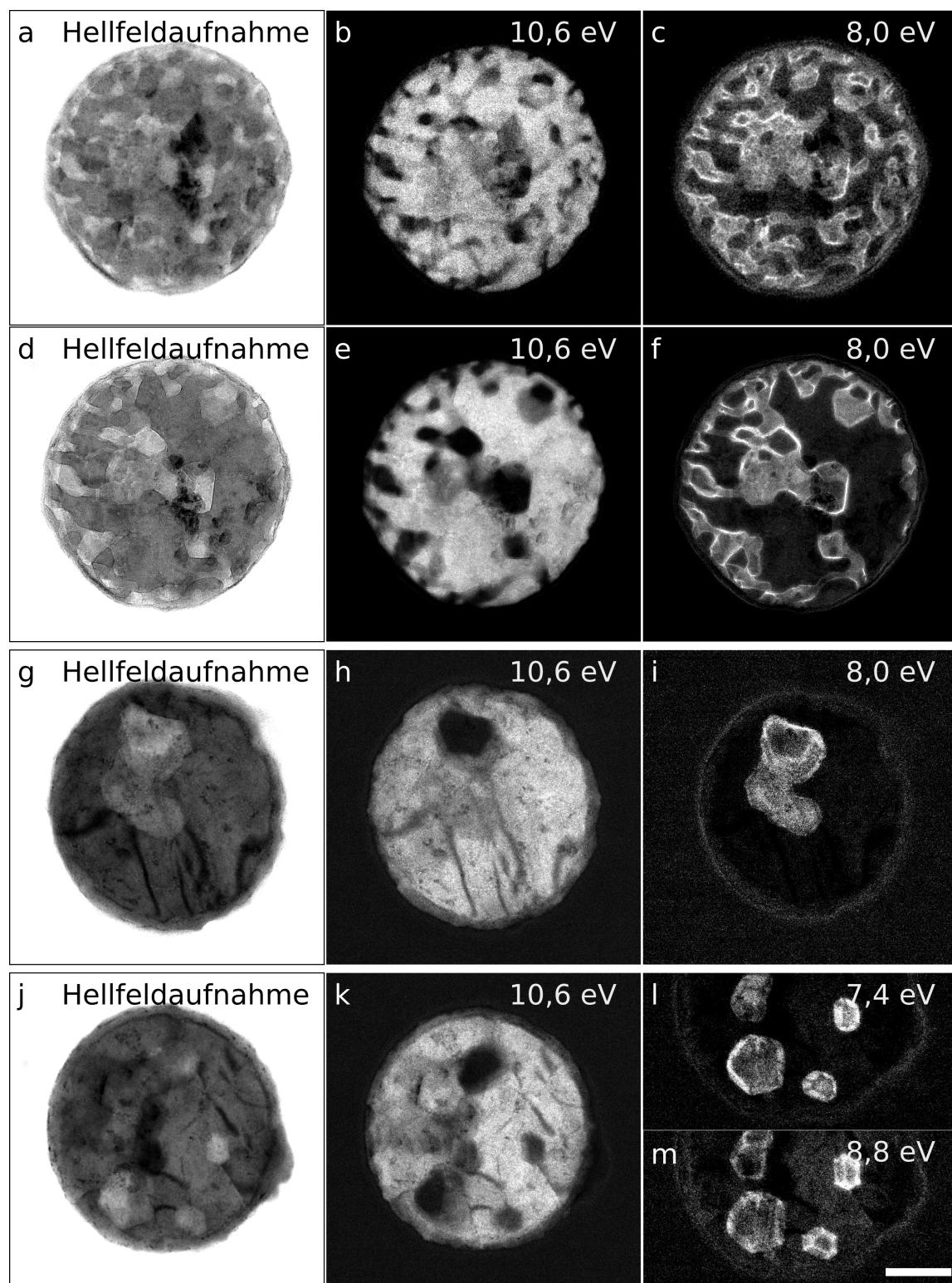


Abb. A.5: Kavitätenbildung mittels Mg-Diffusion in dehydrogenierten NP. (a-f) Hellfeld- und ESI-Aufnahmen des für die Tomographie verwendeten NPs (siehe Abb. 6.9). (a-c) NP am Ende der ESI-Dehydrogenierungsserie; (d-f) vier Tage später ohne weitere Belichtung. (g-m) Bei 80 °C durch Sauerstoffkontakt dehydrogenierte NP als Hellfeld- und ESI-Aufnahmen. (l,m) Unterer Teil des NP aus j,k; Abbildung von d-f bei 200 kV, sonst 60 kV; Skala 100 nm. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ (SI) unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

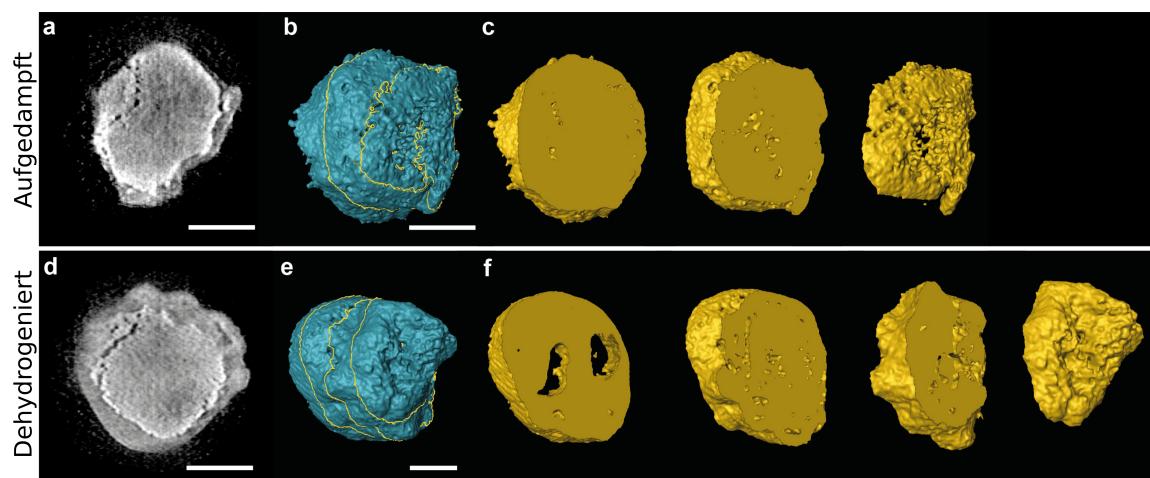


Abb. A.6: Elektronentomographische 3D-Rekonstruktion kleinerer NP im aufgedampften (oben) und dehydrierten (unten) Zustand. (a,d) Schnitte oben durch die Rekonstruktion der NP. (d,e) Volumendarstellung der Rekonstruktionen mit in (c,f) dargestellten Schnitten; Skala: 50 nm. Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ (SI) unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

A.2. Vergleich von ESI mit und ohne Objektivblende

In Abb. A.7 wird der Einfluss der Objektivblende auf ESI gezeigt. Der in Abb. A.7a gezeigte Auszug aus der Dehydrogenierungsserie in Abb. 6.8 zeigt einen markierten Bereich, in dem starker Beugungskontrast zu denselben dunklen Kontrasten wie in der Hellfeld- und ESI-Aufnahme führt.

In Abb. A.7b ist der Vergleich von ESI-Aufnahmen bei unterschiedlichen Energieverlusten mit und ohne Objektivblende gezeigt. In allen Aufnahmen mit Objektivblende sind die einzelnen Körner des aufgedampften Mg-NP durch unterschiedliche Beugungskontraste sichtbar. Ohne Objektivblende wirken die Partikel deutlich homogener und die einzelnen Körner lassen sich kaum mehr identifizieren. Dies legt eigentlich ESI ohne Objektivblende nahe.¹⁷² Allerdings führt dies ebenfalls zu Auflösungsverlusten, da die Objektivblende die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen verringert. Bei unbegrenzter Winkelverteilung nimmt die Energieauflösung ab.¹⁹ Dadurch verringert sich nicht nur die Energieselektivität des ESI, sondern auch die Ortsauflösung. Zum einen führt die breitere Winkelverteilung an sich zu einer verringerten Auflösung²⁷⁵. Zum anderen führt die breitere Winkelverteilung durch geringere Energieselektivität zu einer höheren chromatischen Aberration. Daher ist bei 8,0 eV Energieverlust (verwendet um den Mg-Oberflächenplasmon abzubilden) ein Schweif zur Linken des NP sichtbar. Außerdem lassen sich im Unterschied zur Abbildung mit Objektivblende die Anregung des Mg-Volumen- und Mg-Oberflächenplasmons nicht unterscheiden. Der Schweif ist bei 9,0 eV Energieverlust noch deutlicher sichtbar und bei 10,6 eV scheinbar verschwunden. Wird der Kontrast aber auf niedrige Intensitäten angepasst (unterer Einsatz), ist der Schweif weiterhin sichtbar. Somit ist ESI ohne Objektivblende mangels Energie- und Ortsauflösung nicht geeignet um Mg, Mg-Oberfläche und MgH₂ zu trennen – besonders bei kleinen Volumina der entsprechenden Komponente.

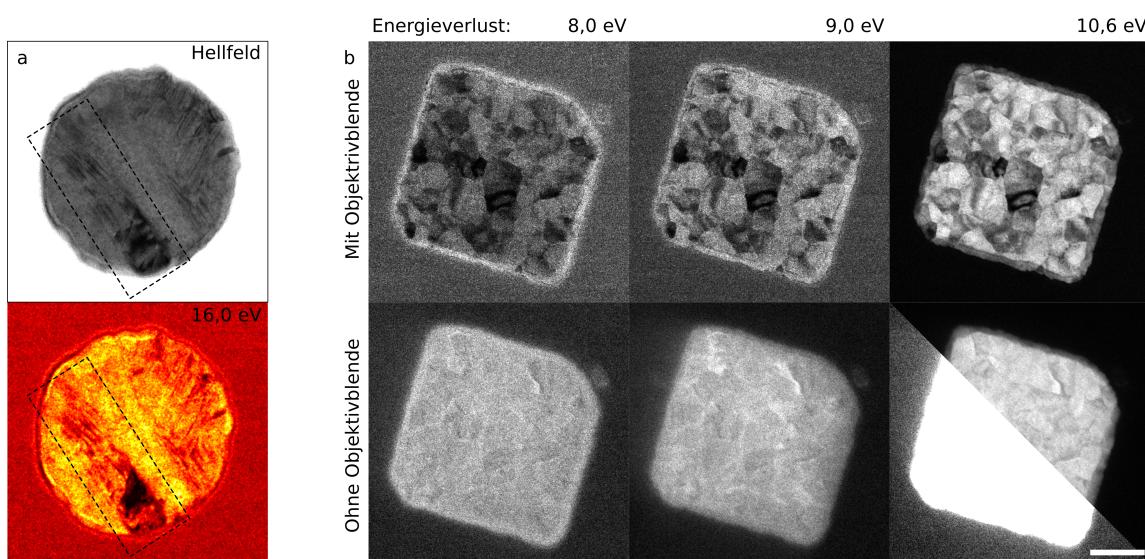


Abb. A.7: Vergleich der ESI-Aufnahmen mit und ohne Objektivblende. (a) Innerhalb des Kastens führt starker Beugungskontrast zu dunklen Bereichen in den Hellfeld- (oben) und ESI-Aufnahmen (unten). Der selbe NP wie in Abb. 6.8. (b) Vergleich der ESI-Aufnahmen eines Aufgedampften NP mit und ohne Objektivblende. Die geteilte Aufnahme bei 10,6 eV zeigt einmal die Anpassung des Signalumfangs auf maximalen Kontrast (oben) und einmal auf niedrige Intensitäten; Skala 100 nm^{-1} . Reproduziert von Kammerer et al. 2021³⁴⁹ (SI) unter Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

A.3. EELS- und ESI-Signale von MgO und Si₃N₄

Abb. A.8 zeigt die EEL-Spektren von MgO und Si₃N₄. Das Si₃N₄-Spektrum zeigt durch die Anregung des Volumenplasmons ein breites Maximum bei ca. 22,5 eV. Die große Ausdehnung des Signals führt zu einem starken Si₃N₄-Signal beim Abbilden des MgH₂-Volumenplasmons bei 15,0 eV.

Das MgO-Spektrum⁴²⁹ zeigt ebenfalls ein breites Maximum bei demselben Energieverlust. Dieser Peak ist etwas schärfer als der des Si₃N₄ und wird durch mehrere Anregungen unterhalb von 20 eV Energieverlust ergänzt. Der Vergleich mit dem Oberflächenspektrum⁴³⁰ (aufgenommen in spekularer Geometrie unter Verwendung der 0 0 4_{MgO}-Reflexion) zeigt, dass es sich dabei um Oberflächenanregungen handelt. Alle diese Anregungen fallen mit den drei ESI-Energiefenstern zusammen. Daher erscheint der MgO-Gürtel dort dunkel mit hellen Halos an der Oberfläche.

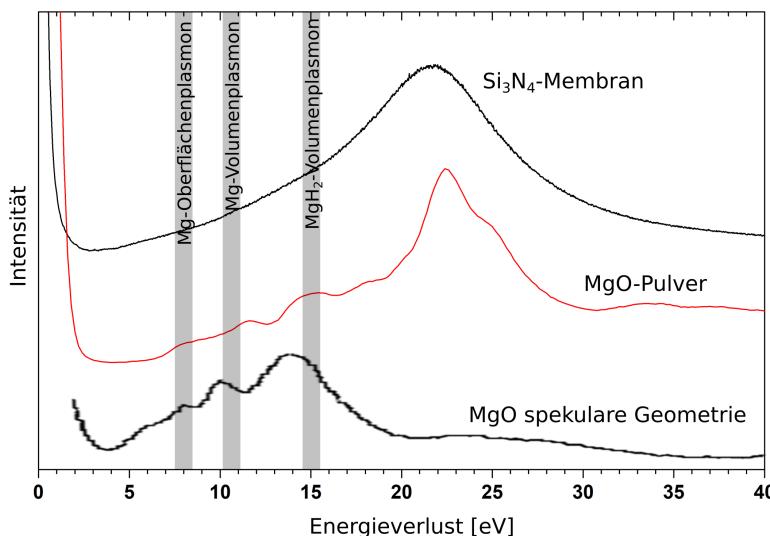


Abb. A.8: EEL-Spektren der Si₃N₄-Membran und MgO als Pulver⁴²⁹ und in spekularer Geometrie⁴³⁰. Die grauen Balken markieren die ESI-Energiefenster. Reproduziert von Kammerer *et al.* 2021³⁴⁹ (SI) unter *Attribution-NonCommercial 4.0 International License*.

A.4. Ausschluss von Strahlenschaden als Ursache der Kavitätenbildung

Abb. A.5a-f zeigt den für die Tomographie verwendeten NP (Abb. 6.9) direkt nach der radiolytischen Dehydrogenierung (a-c) und vier Tage später ohne weitere Belichtung (d-f). Auch ohne weitere Belichtung ist das Netzwerk deutlich gereift, was Strahlenschaden als Ursache für die Kavitätenbildung ausschließt. Bei den durch bei 80 °C mit Sauerstoffkontakt dehydrogenierten NP¹⁶ bilden sich ähnliche Kavitäten. Diese durchdringen die Partikel ebenfalls ganz oder teilweise in z-Richtung, sind aber größer. Dadurch ist die Facettierung leichter erkennbar. Dies ist auf die bei 80 °C erhöhte Diffusion zurückzuführen.

B. Segmentierung von *Bulk-Heterojunctions* mittels MSA

B.1. Parameterstudie an synthetischen Daten

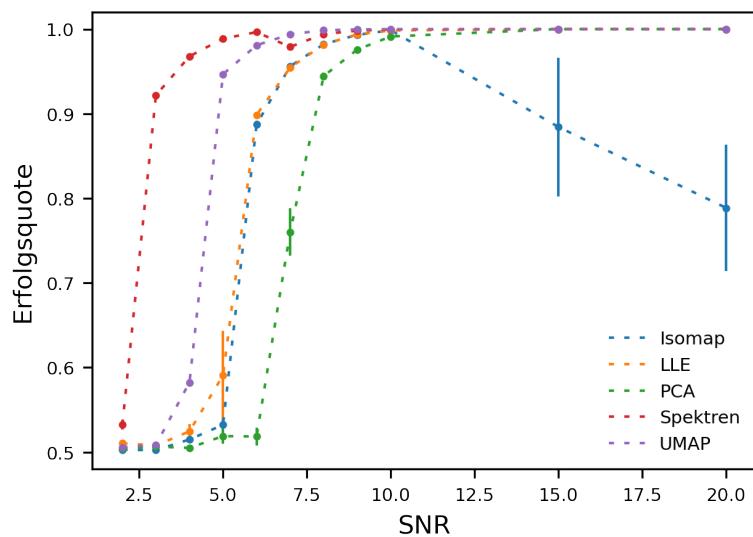


Abb. B.1: Rauschabhängige Erfolgsquote für unterschiedliche Dekompositionsalgorithmen. Isomap erzielt ähnliche oder schlechtere Ergebnisse als LLE. Im Vergleich zum Hauptteil ergeben sich andere SNRs, da hier D- und A-EEL-Spektren mit besserer energetischer Trennung verwendet wurden. Das SNR ist der einzige simulierte Effekt.

B.2. Segmentierung von FA-BHJs mittels TEM-ESI-Spektren

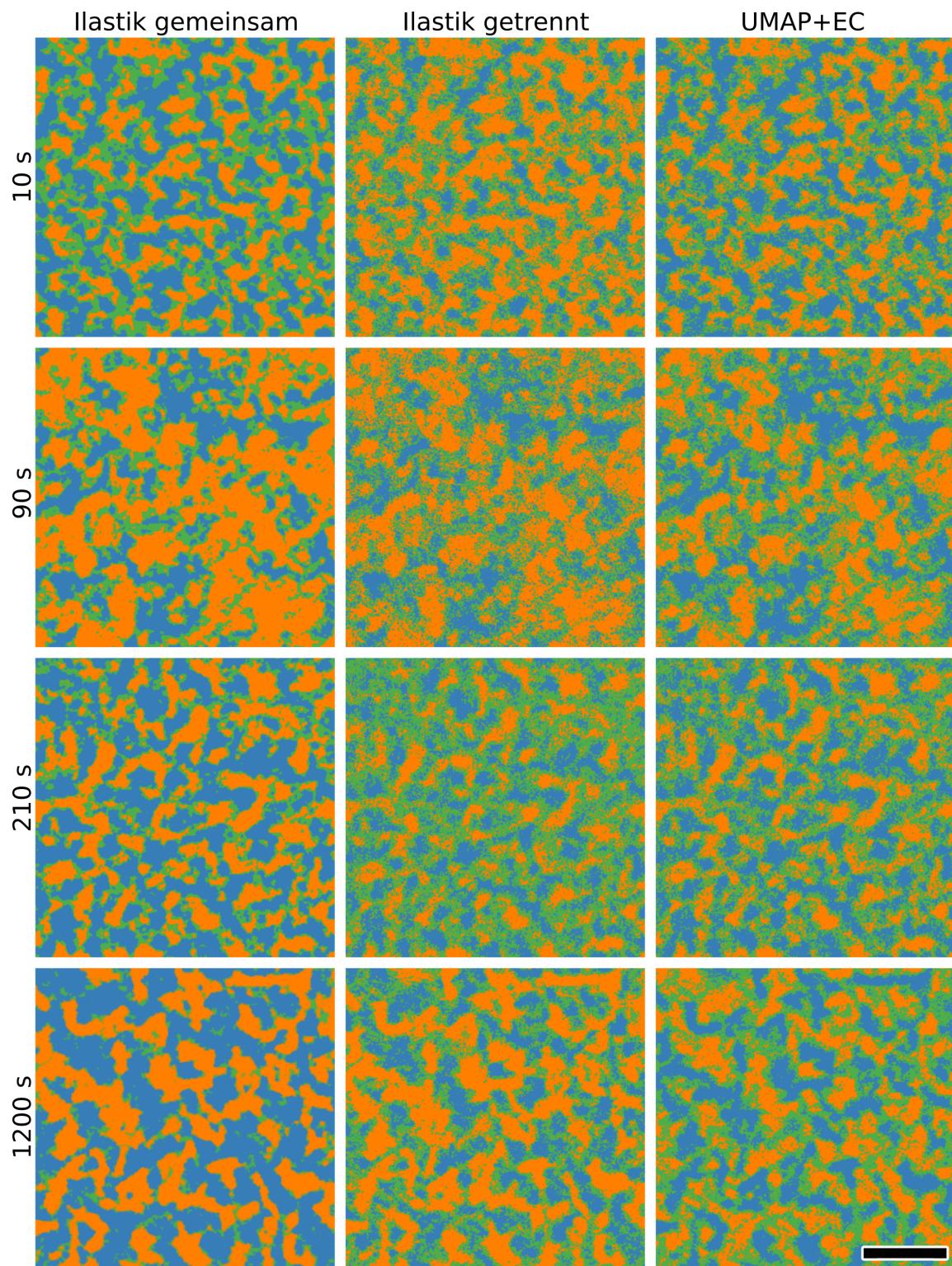


Abb. B.2: Vergleich der Segmentierungen der P3HT:PC₆₀BM-BHJs nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 120 °C. Blau: als P3HT-reich segmentierte Domänen; orange: als PC₆₀BM-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Domänen. Beispielhafte ESI-Aufnahmen der ESI-Serien befinden sich in Abb. B.3; Skala: 100 nm.

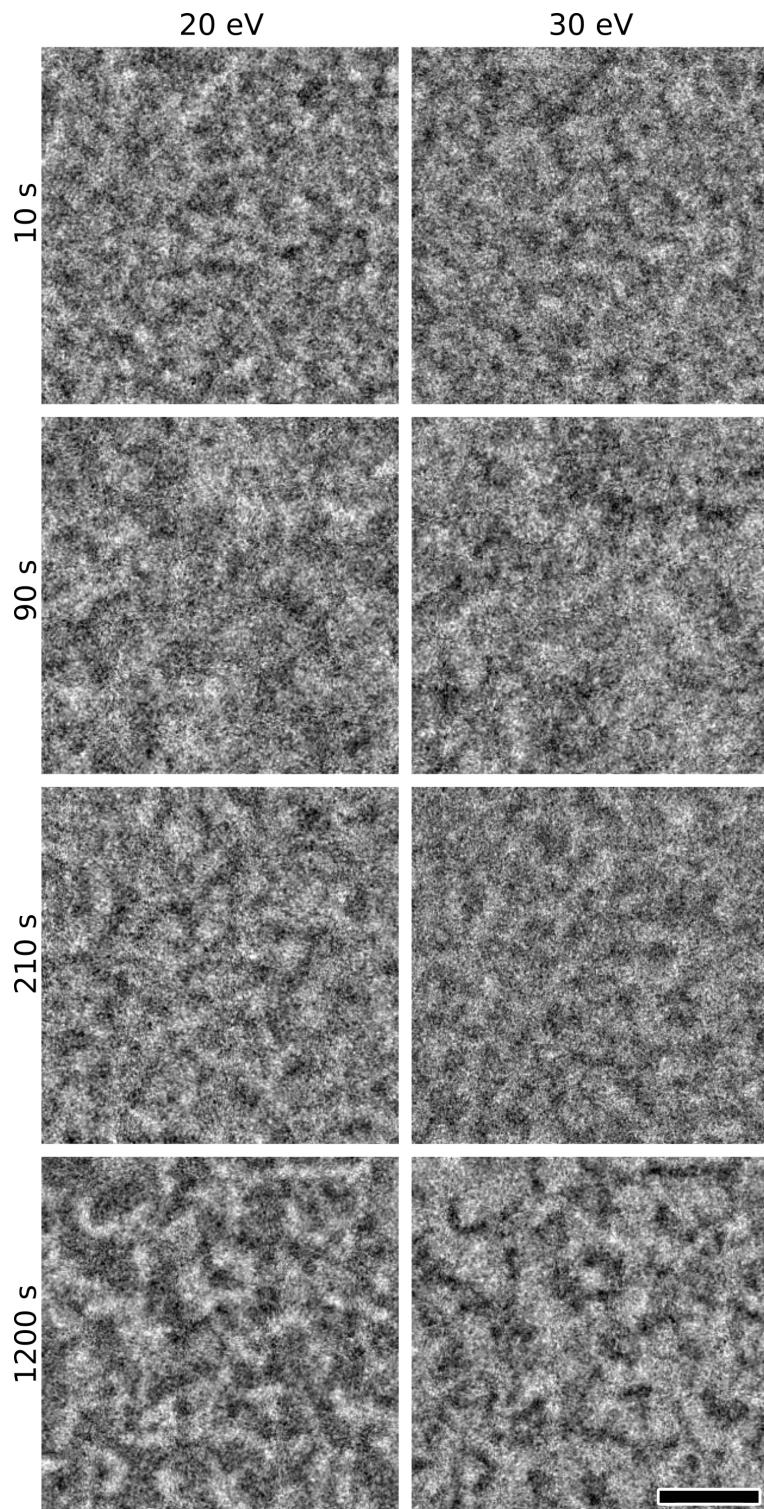


Abb. B.3: Beispielhafte ESI-Aufnahmen der ESI-Spektren der P3HT:PC₆₀BM-BHJs nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 120 °C. Siehe Segmentierungen Abb. B.2; Skala: 100 nm.

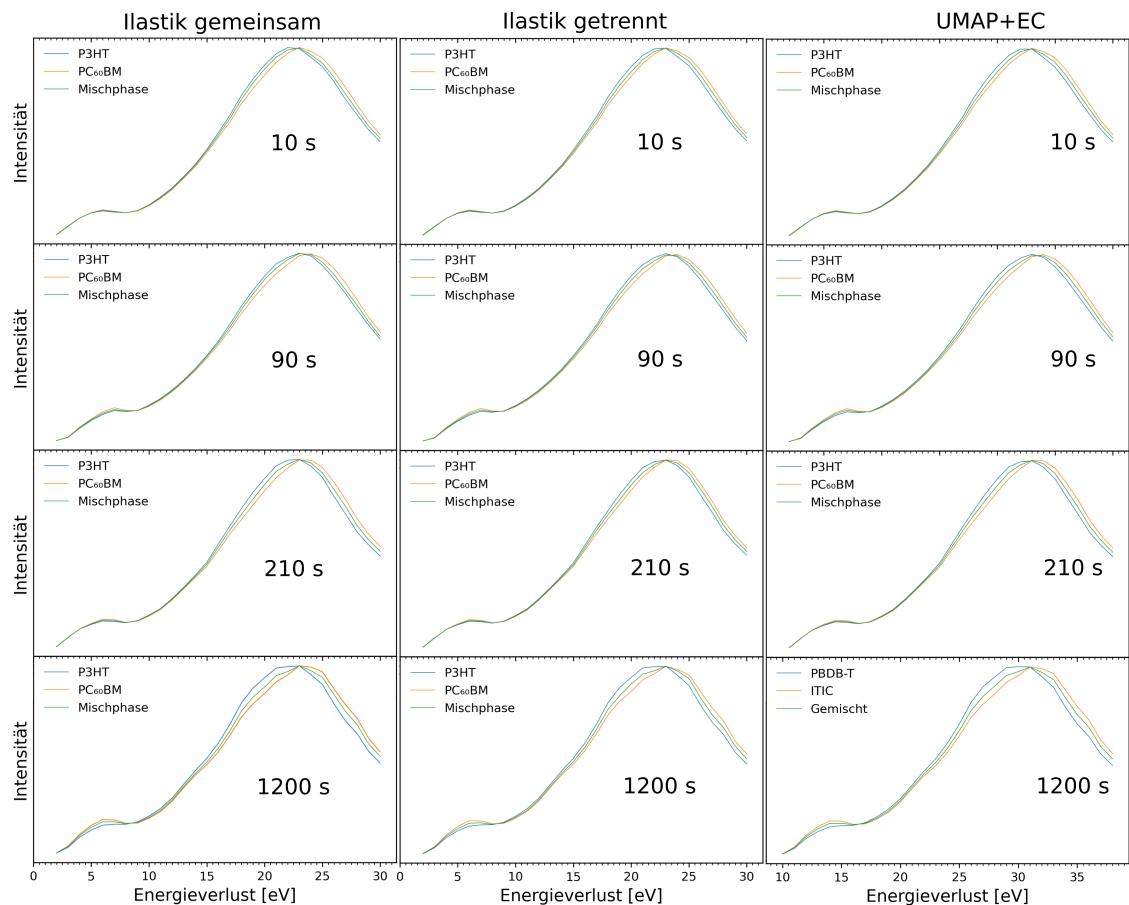


Abb. B.4: Segmentierungsspezifisch gemittelte Spektren der P3HT:PC₆₀BM-BHJ bei unterschiedlichen Auslagerungszeiten (120 °C) und unterschiedlichen Segmentierungen (siehe Abb. B.2 für die zugrundeliegenden Segmentierungen).

Komplette Segmentierungen zur Mittelwertsbildung der Phasanteile

In diesem Anhang sind die kompletten UMAP+EC-Segmentierungen zusammengefasst, aus denen die Mittelwerte der Phasanteile gebildet wurden (Abb. 6.26). Für die Hauptabbildung wurde die Segmentierung gewählt, deren Phasanteile am nächsten am Mittelwert lagen. Diese sind rot markiert. Als minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte und die Anzahl der nächsten Nachbarn wurden durchgehend 0,1 bzw. 60 gewählt.

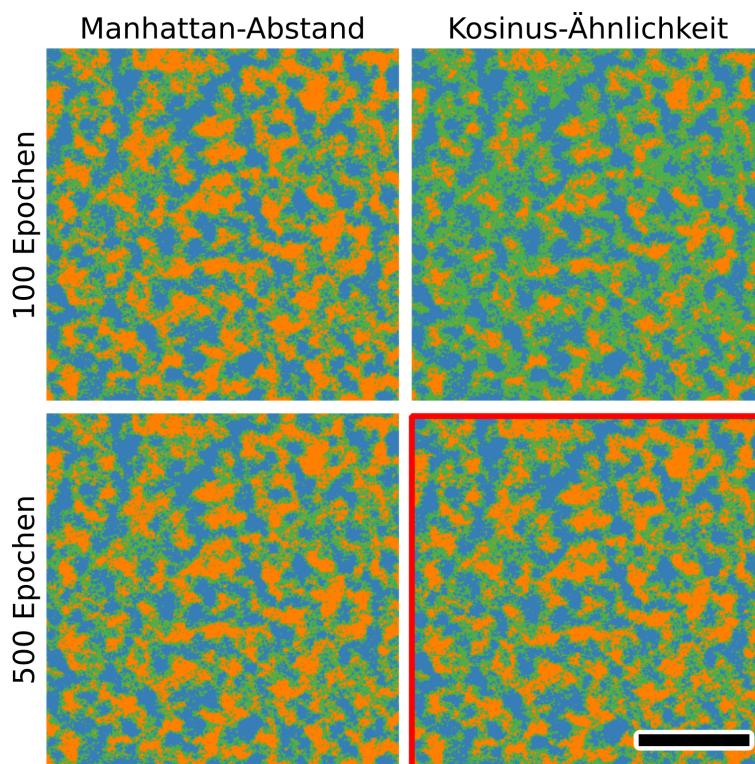


Abb. B.5: Segmentierungen der 10 s lang ausgelagerten P3HT:PC₆₀BM-BHJ durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als P3HT-reich segmentierte Domänen; orange: als PC₆₀BM-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche.

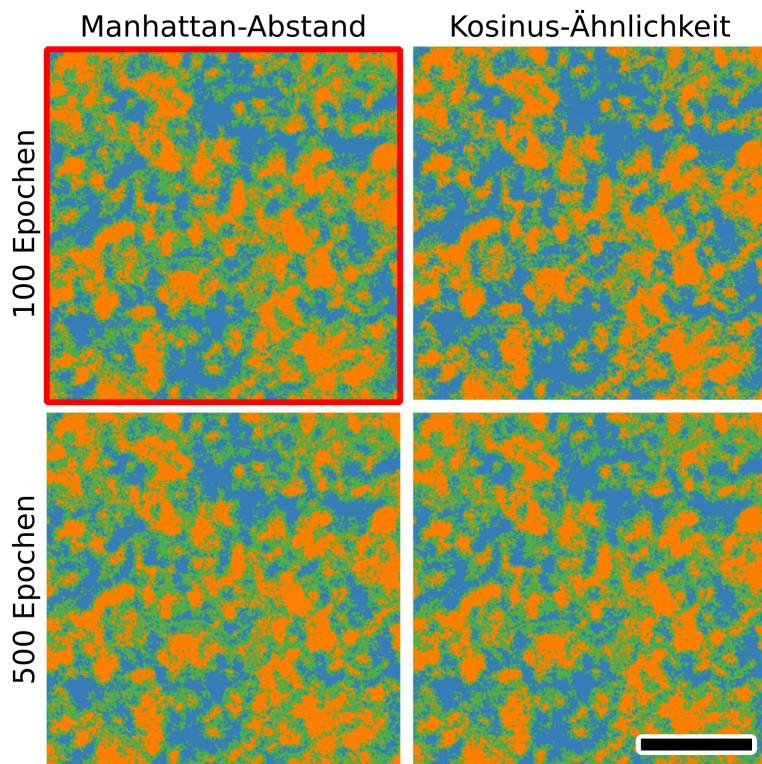


Abb. B.6: Segmentierungen der 90 s lang ausgelagerten P3HT:PC₆₀BM-BHJ durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als P3HT-reich segmentierte Domänen; orange: als PC₆₀BM-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche.

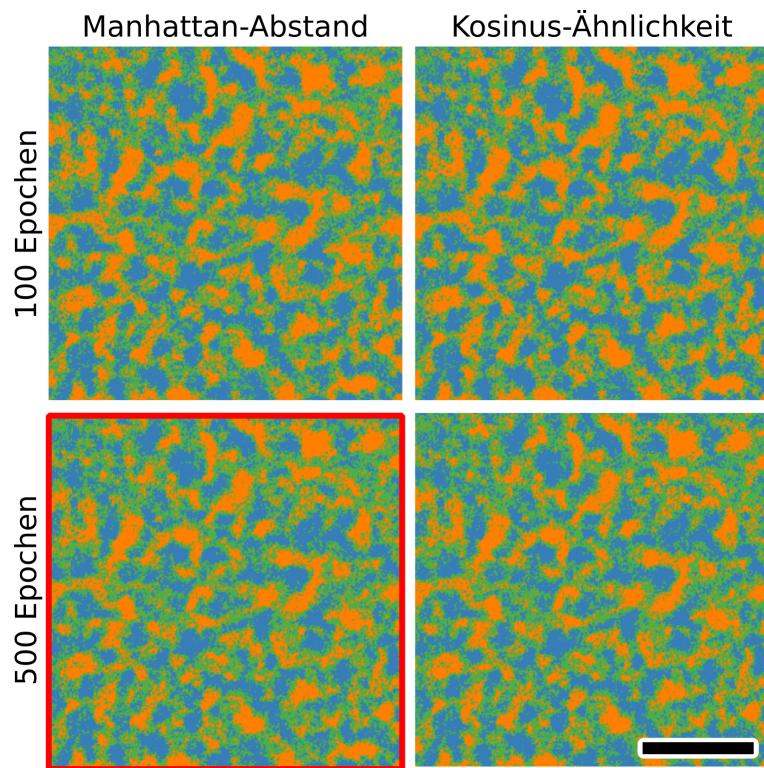


Abb. B.7: Segmentierungen der 210 s lang ausgelagerten P3HT:PC₆₀BM-BHJ durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als P3HT-reich segmentierte Domänen; orange: als PC₆₀BM-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche.

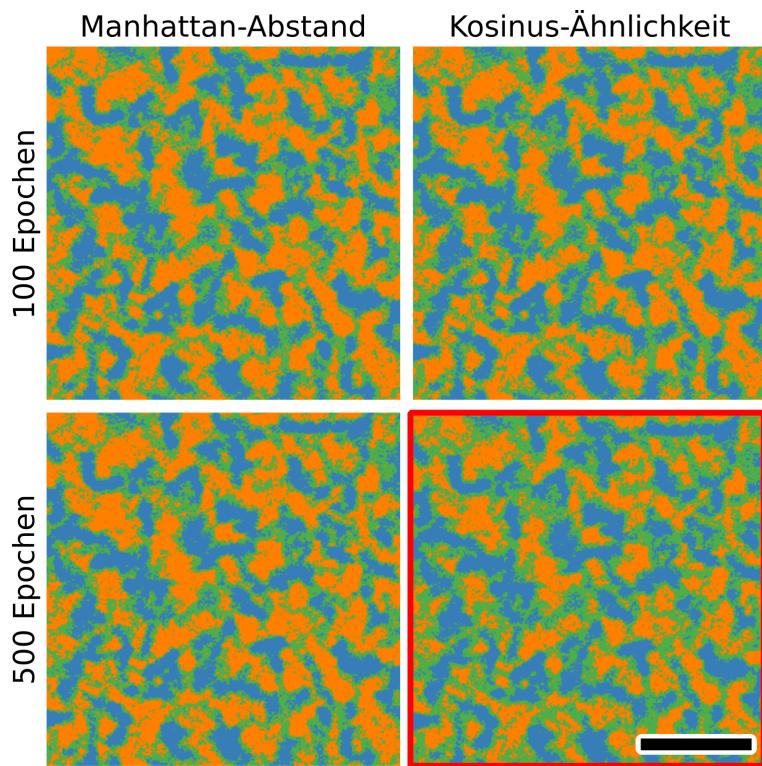


Abb. B.8: Segmentierungen der 1200 s lang ausgelagerten P3HT:PC₆₀BM-BHJ durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als P3HT-reich segmentierte Domänen; orange: als PC₆₀BM-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche.

B.3. Segmentierung von NFA-BHJs mittels TEM-ESI-Spektren

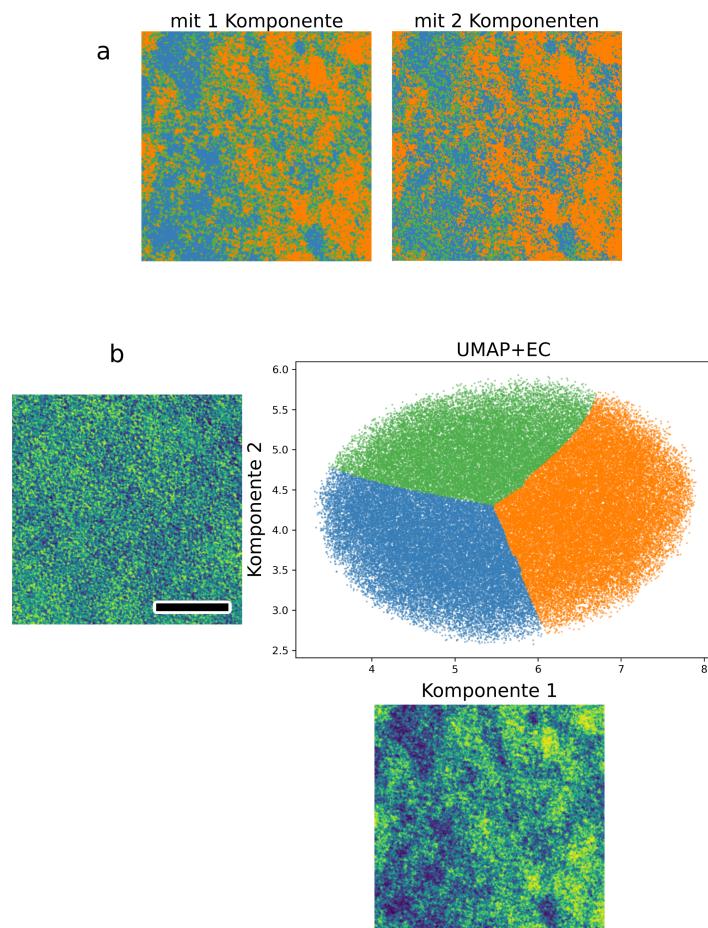


Abb. B.9: Ungünstiger Einfluss einer zusätzlichen Rauschkomponente mit hoher Variaz auf die Segmentierung der PBDB-T:ITIC-BHJ mit DIO durch UMAP+EC. (a) Oben: Segmentierung durch EC mit Beschränkung auf die 1. Komponente (links) sowie die erste Komponente (rechts). (b) Abbildung der beiden Komponenten (links Komponente 2, unten Komponente 1) und ihre Auftragung gegeneinander. UMAP Parameter: Manhattan-Metrik und die Anzahl der Epochen. Minimaler Abstand der eingebetteten Datenpunkte: 0,1; nächste Nachbarn: 60. Blau: als PBDB-T-reich segmentierte Domänen; orange: als ITIC-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche; Skala: 50 nm.

Komplette Segmentierungen zur Mittelwertsbildung der Phasenanteile

In diesem Anhang sind die kompletten UMAP+EC-Segmentierungen zusammengefasst, aus denen die Mittelwerte der Phasenanteile gebildet wurden (Abb. 6.26). Für die Hauptabbildung wurde die Segmentierung gewählt, deren Phasenanteile am nächsten am Mittelwert lagen. Diese sind rot markiert und ist in allen Fällen die Variante mit der Manhattan-Metrik und 500 Epochen. Als minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte und die Anzahl der nächsten Nachbarn wurden durchgehend 0,1 bzw. 60 gewählt.

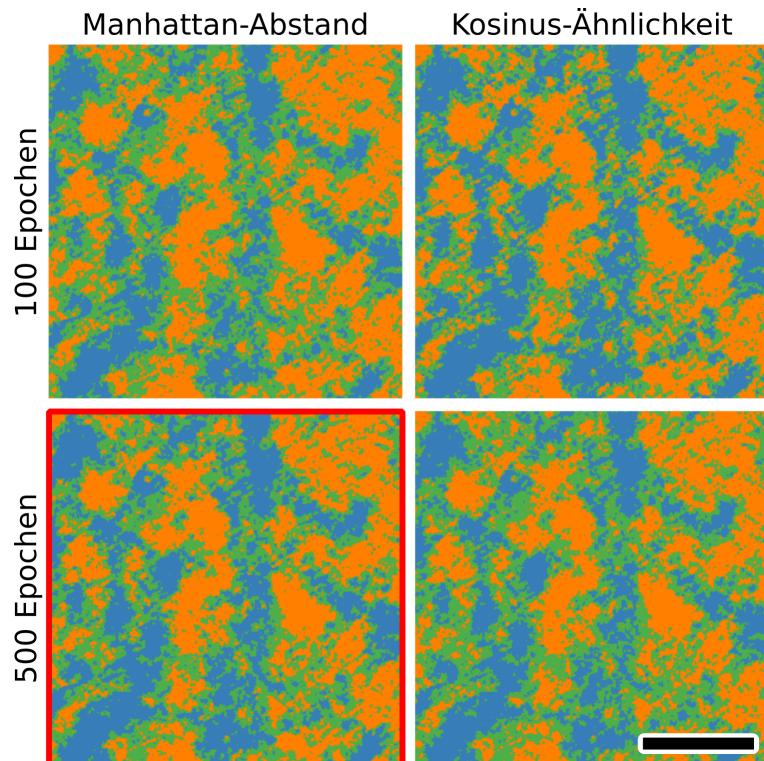


Abb. B.10: Segmentierungen der PBDB-T:ITIC-BHJ im getrockneten Zustand, ohne Additiv durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als PBDB-T-reich segmentierte Domänen; orange: als ITIC-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche. Skala: 50 nm.

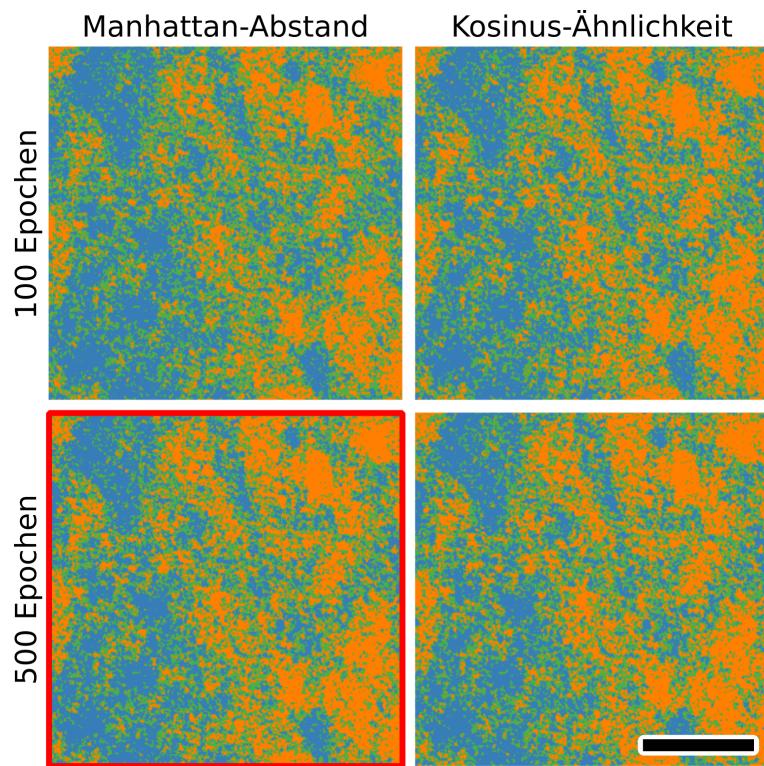


Abb. B.11: Segmentierungen der PBDB-T:ITIC-BHJ mit DIO im ausgelagerten Zustand durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als PBDB-T-reich segmentierte Domänen; orange: als ITIC-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche. Skala: 50 nm.

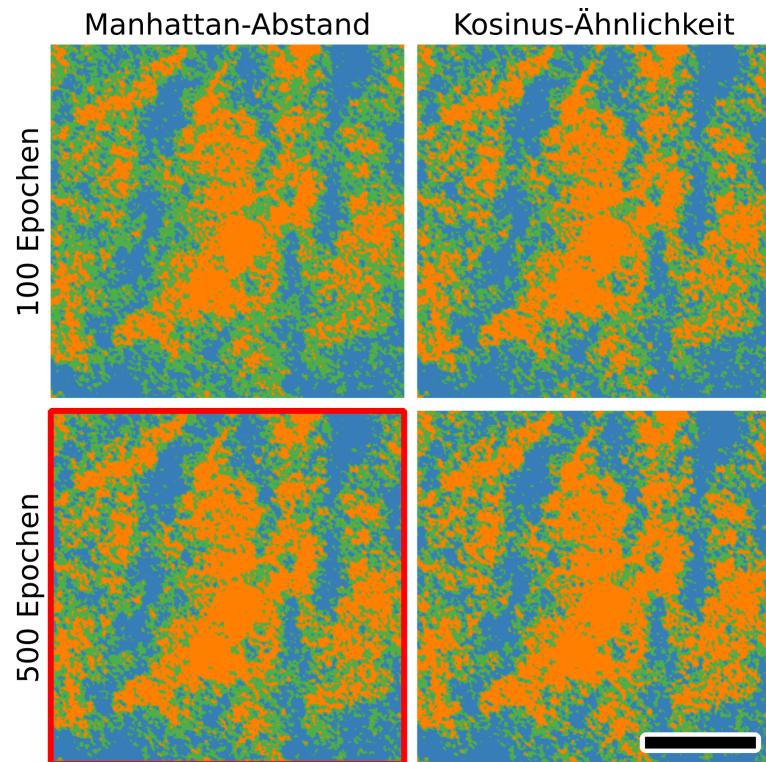


Abb. B.12: Segmentierungen der PBDB-T:ITIC-BHJ mit CN im ausgelagerten Zustand durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als PBDB-T-reich segmentierte Domänen; orange: als ITIC-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche. Skala: 50 nm.

B.4. Segmentierung von BHJs mittels ULVSEM-ESI-Spektren

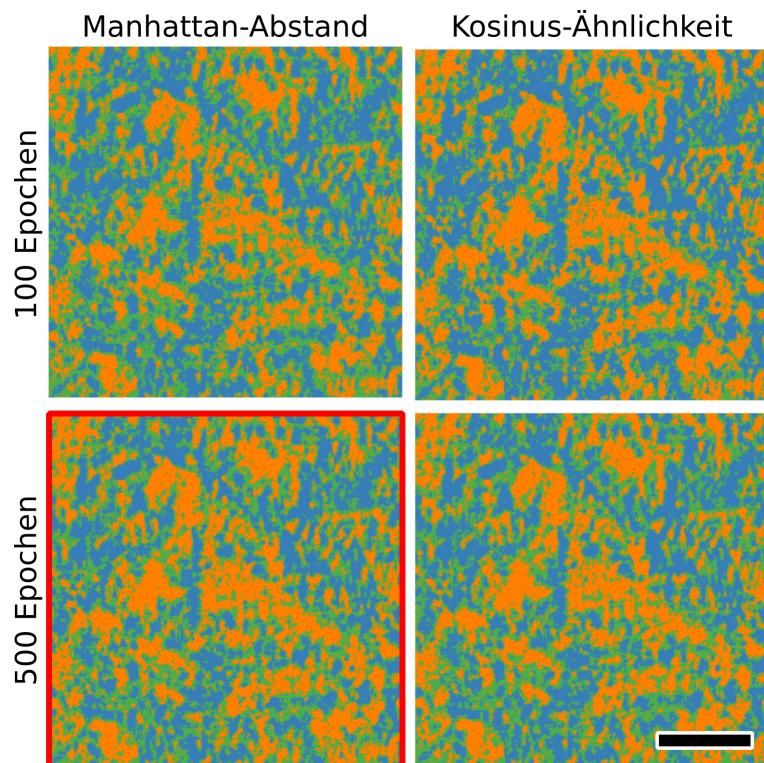


Abb. B.13: Segmentierungen der ausgelagerten PBDB-T:ITIC-BHJ durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern entsprechend Abb. 6.40a. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als PBDB-T-reich segmentierte Domänen; orange: als ITIC-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche. Skala: 20 nm.

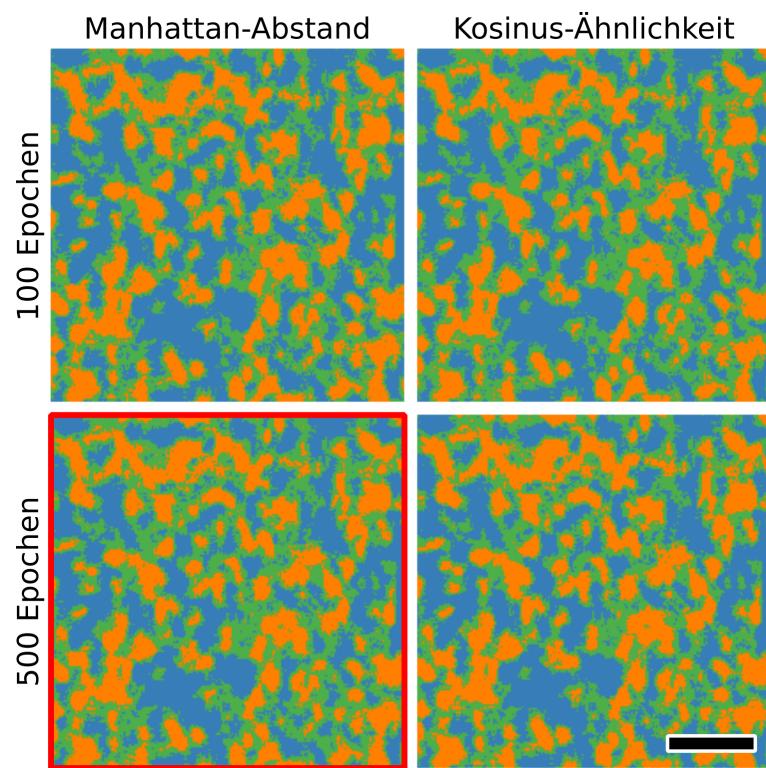


Abb. B.14: Segmentierungen der ausgelagerten PTB7:PC₆₀BM-BHJ durch UMAP+EC mit unterschiedlichen UMAP-Parametern entsprechend Abb. 6.44a. Variiert wurden die Metrik (oberhalb angegeben) und die Anzahl der Epochen (links angegeben). Der minimale Abstand der eingebetteten Datenpunkte (0,1) und die nächsten Nachbarn (60) sind für alle UMAP-Dekompositionen gleichbleibend. Blau: als PBDB-T-reich segmentierte Domänen; orange: als ITIC-reich segmentierte Domänen; grün: als Mischphase segmentierte Bereiche. Skala: 20 nm.