

**Präparation thermoelektrischer Verbindungshalbleiterschichten und Untersuchung der
Eigenschaften in Korrelation zu den Wachstumsbedingungen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**

von Herrn Jens Meusel

geb. am: 11. September 1967 in: Weimar

Gutachterin bzw. Gutachter:

- 1. Doz. Dr. Manfred Rost**
- 2. Prof. Friedemann Völklein**
- 3. Prof Hubert Scherrer**

Halle (Saale) im Oktober 2000; verteidigt am 13.07.2001

Inhalt

1. Einleitung und Zielstellung	1
1.1 Anwendung der Thermoelektrik	1
1.2 Thermoelektrische Schichten	1
1.3 Zielstellung	3
2. Technik und Verfahren der Probenherstellung	5
2.1 Technik und Materialien	5
2.1.1 Beschichtungsanlage	5
2.1.2 Sputtertechnik	5
2.1.3 Restgasanalyse	6
2.1.4 Substratmaterial und Substrate	6
2.1.5 Substrathalter	7
2.1.6 Substratreinigung	7
2.1.7 Messung der Substrattemperaturen	8
2.1.8 Targetherstellung	9
2.1.9 Photolithographie	10
2.1.10 Tempern der Proben	10
2.2 Aufbau der Beschichtungsexperimente	11
2.2.1 Probenbezeichnungen	11
2.2.2 Experimenteller Aufbau zur Variation des Flussverhältnisses	12
2.2.3 Aufbau zur Variation der Umgebungstemperatur	13
2.2.4 Beschichtungsparameter	13
3. Angewendete Untersuchungsmethoden	14
3.1 Chemische Analyse und Morphologie	14
3.1.1 Elektronenstrahlmikroanalyse	14
3.1.2 Röntgendiffraktometrie	14
3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie	15
3.2 Messung der Ladungstransporteigenschaften	15

3.2.1	Messung des Seebeckkoeffizienten	16
3.2.2	Messung der Leitfähigkeit und des Hallkoeffizienten	21
3.2.3	Messung der Schichtdicke	22
3.3	Bemerkungen zur Wärmeleitfähigkeit der Schichten	22
4.	Theoretische Grundlagen	24
4.1	Beschreibung der $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Kristallstruktur	24
4.1.1	Ladungsträgerherkunft	26
4.2	Phänomenologische Theorie	27
4.3	Bandstrukturmodell	29
4.3.1	Berechnung der Bandstrukturparameter mit Hilfe der Relaxationszeitnäherung	29
4.4	Der Sputterprozess und die Schichtbildung	33
4.4.1	Sputtern	33
4.4.2	Schichtbildungsprozesse	34
5.	Experimentelle Ergebnisse	36
5.1	Röntgendiffraktografie und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	36
5.2	Co-Sputtern mit zwei Quellen	42
5.2.1	Berechnung der Partikelflüsse	42
5.2.2	Experimente zu den Partikelflüssen	43
5.3	Eigenschaften co-gesputterter p-Schichten	45
5.3.1	Einfluss der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung	45
5.3.2	Transportmessungen an co-gesputterten ungetemperten Schichten	47
5.3.3	Transportmessungen an co-gesputterten getemperten Schichten	49
5.4	Schichtdarstellung bei höherer Umgebungstemperatur	53
5.4.1	Einführung des zusätzlichen Parameters - Zylindertemperatur T_z	53
5.4.2	Transportgrößen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von T_z	54

5.5 Temperaturverläufe der Transportgrößen von p-Halbleiterschichten	58
5.5.1 Annahme von Korngrenzensteuerung als zusätzlicher Streumechanismus	58
5.5.2 Mögliche Interpretation des Zusammenhanges von Streupotentialen und Tellurkonzentration	61
5.6 Darstellung und Transporteigenschaften von n-leitenden Schichten	63
5.6.1 Röntgendiffraktogramme n-leitender Bismuttellurid-Schichten	63
5.6.2 Transportgrößen bei Raumtemperatur im Vergleich zum Einkristall	65
6. Applikationsmuster	68
6.1 Thermogeneratoren	68
6.1.1 Zur Elektrische Leistung von Thermogeneratoranordnungen	68
6.1.2 Geometrie-Optimierung nach maximaler verfügbarer Leistung	70
6.1.3 Zur wirksamen Temperaturdifferenz ΔT_w	74
6.1.4 Berechnung der optimalen Geometrie mit realen Ausgangsdaten	75
6.1.5 Vergleich der Musterbauelemente mit den Berechnungen	76
6.2 Kühler	79
6.2.1 Wahl des Kühlerdesigns und Berechnung der maximalen Temperaturdifferenz	79
6.2.2 Vergleich der Messergebnisse mit den Berechnungen	81
7. Ausblicke	82
Literatur	83
Zusammenfassende Thesen zur Dissertation	I

1. Einleitung

1.1 Anwendung der Thermoelektrik

Seit fast vier Jahrzehnten erfolgt der Einsatz thermoelektrischer Generatoren zur Stromversorgung in der Raumfahrttechnik. Die Voyager 1,2 Missionen der NASA verwendeten diese sogenannten "Radioisotope Thermoelectric Generators" (RTG), welche fehlerfrei während mehr als 17 Jahren vom Start bis 1994 funktionierten.

Ein RTG bestand aus 300 Thermoelementen und jede Sonde trug drei RTGs. Der Verlust auch nur eines Thermoelements wäre in den Telemetriedaten der Sonden bemerkt worden. Derart lange Zeiträume ununterbrochenen und wartungsfreien Betriebs sind für technische Anwendungen äußerst selten. Die lange Lebensdauer der Generatoren ist einer der großen Vorteile der Erzeugung elektrischer Energie mit thermoelektrischen Mitteln. Ein anderer Vorteil ist, dass Temperaturdifferenzen genutzt werden können, die für andere Arten der Umwandlung von Wärme in „geordnetere“ Energieformen nicht in Frage kommen (Restwärmeverwertung). Für einen breiten terrestrischen Einsatz waren bisher die hohen Kosten für die Herstellung des aktiven Materials und der niedrige Gesamtwirkungsgrad hinderlich. Dennoch werden für Verbraucher in Regionen ohne Netzversorgung thermoelektrische Generatoren eingesetzt (Navigationshilfen, autarke Mess- und Datenübertragungseinheiten).

Das schnelle Erreichen und exakte Halten niedriger Temperaturen lässt sich gut mit Peltierkühlern realisieren, die heute bereits in entsprechenden elektronischen Bauelementen implementiert werden, allerdings meist aus miniaturisierten Kompaktmaterialteilen. Als Beispiel sei die Thermostatisierung von Halbleiterlasermodule zur Nachrichtenübertragung erwähnt.

Für alle diese Anwendungen ist höchstmöglicher Leistungstransfer erwünscht. Dieser Wunsch führt zu dem Ziel die thermoelektrische Effektivität zu steigern. Die Definition der thermoelektri-

schen Effektivität Z ist nach ALTENKIRCH [1] $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$, worin S der Seebeckkoeffizient, σ die

elektrische Leitfähigkeit und κ die Wärmeleitfähigkeit ist. Für reine Stoffe sind es die V_2VI_3 -Halbleiter der Zusammensetzung $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, welche im Raumtemperaturbereich die höchste thermoelektrische Effektivität aufweisen [2] und die als Kompaktmaterialien technisch schon lange genutzt werden.

1.2 Thermoelektrische dünne Schichten

Sensorapplikationen, beruhend auf thermoelektrischen Prinzipien und unter Verwendung von Halbleiterschichten, sind bereits Stand der Technik. Die geringe thermische Trägheit gegenüber Kompaktmaterial-Bauelementen ist ihr großer Vorzug. Auf Dünnschichttechnik basierende Generatoren werden in kleinen Stückzahlen gebaut sind aber bei Weitem nicht optimiert und marktetabliert.

Ziel bei der Präparation thermoelektrischer Schichten auf nichtleitenden Substraten für Generator- und Kühleranwendungen muss es sein, die Eigenschaften der gut verstandenen einkristallinen Materialien [3], [4] zu erreichen bzw. diesen möglichst nahe zu kommen. Mit dem stärker werdenden Interesse an thermoelektrischen Applikationen um 1960 begannen bereits Schichtabscheidungsversuche mit den thermoelektrischen Materialien der höchsten bekannten Effektivität bei Raumtemperatur, den Bi-Sb-Te-Se-Verbindungen [5]. Dies war eine Periode, in welcher Beschichtungstechniken im Allgemeinen für industrielle Anwendungen immer interessanter wurden. Die Erforschung von Übergangsstrukturen gesetzmäßig miteinander verwachsener kristalliner Stoffe rückte für Werkstoffwissenschaftler, Physiker und Ingenieure in den Blickpunkt ihres Interesses. Epitaxie hielt in die Halbleitertechnologie Einzug und spielt für die Miniaturisierung der Elektronik eine kaum zu unterschätzende Rolle. Die Miniaturisierung in elektronischen Schaltungen ist unter anderem mit einer Reduzierung der Leistungsaufnahme verbunden. Das eröffnet die Möglichkeit solche Schaltkreise mit Thermogeneratoren niedrigster Leistung (einige μW) zu versorgen, die in Dünnschichttechnik gefertigt werden können. Kleinste Flächen lassen sich mit Dünnschichtkühlern auf niedrigeren Temperaturniveaus thermostatisieren, wenn Leistungen im μWatt Bereich gefragt sind.

Seit der frühen Versuche der Darstellung thermoelektrische dünner Schichten aus Bi-Sb-Te-Se Verbindungen durch ABOWITZ et al. [5] gab es eine Reihe von Veröffentlichungen zur Abscheidung zweikomponentiger Materialien wie Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 mittels aller erdenklichen Beschichtungsverfahren (s. Literaturzitate unten) vom simplen Hochvakuumverdampfen über konventionelles Sputtern, Magnetron- und Ionenstrahlsputtern, Laserablation, und flash evaporation (blitzartiges Verdampfen) bis zur „UHV hot wall epitaxy“ und MOCVD. Es wurde deutlich, dass die Schichten nicht die guten thermoelektrischen Eigenschaften des Volumenmaterials aufweisen. Probleme mit der chemischen Zusammensetzung und der, teilweise damit verbundenen, polykristallinen Realstruktur wurden als Begründungen für die Differenzen von Schichteigenschaften zu Volumenmaterialeigenschaften angeführt. SHING et al. [6] deponierten Bi_2Te_3 durch RF-Sputtern auf verschiedene Substrate bei Raumtemperatur und messen einen deutlichen Tellurüberschuss. Weiterhin berichten CHARLES et al. [7] und unabhängig davon MZERD et al. [8] über Bi_2Te_3 -Schichten, hergestellt mittels MBE, von notwendigen Flussverhältnissen Tellur:Bismut >2 , um stöchiometrische Schichten bei Substrattemperaturen größer 250°C zu erhalten. Kleinere Flussverhältnisse führen nach diesen Autoren zu Tellurmangel in den Schichten. In [7] konstatiert man die untergeordnete Bedeutung der Substratart für das Wachstum ab einer gewissen Substrattemperatur aufwärts. Auch bei Herstellung von Sb_2Te_3 -Schichten durch flash evaporation tritt laut T.C.PATEL und P.G.PATEL [9] ab einer Substrattemperatur von 423K Tellurverlust in Erscheinung. Bei der gleichen Temperatur messen sie einen Leitfähigkeitsverlust der Schichten. Für die Mischkristalle $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ mit $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $x+y > 0$ sind dagegen weit weniger Publikationen vorhanden. BOIKOV et al. [10] verweisen auf Tellurmangel bei hohen Substrattemperaturen in konventionell gesputtertem p-leitenden $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ und n-leitenden Bi_2Te_3 . NORO et al. [11] verwenden Ionenstrahlzerstäubung zur Deposition von Bi-Sb-Te-Se-Verbindungen und gelangen zu ähnlichen Resultaten. Die große Mehrheit der Autoren berichtet über

steigende Leitfähigkeiten und Hallbeweglichkeiten in den Schichten nach einem Temperprozess. Ebenfalls wird übereinstimmend über einen Anstieg des Seebeckkoeffizienten durch Tempern berichtet. Durch flash evaporation gelang es p-leitende Schichten mit einer thermoelektrischen Effektivität $Z \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur herzustellen [12], was den Einkristallwert nach HEILIGER [21] von $Z = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ leicht übersteigt. Flash evaporation wird auch von VÖLKLEIN et al. [13] favorisiert, welche ebenfalls Schichten mit thermoelektrischen Eigenschaften nahe denen der Einkristalle erzeugten. STARK et al. [14] konnte ebenfalls durch flash evaporation Schichten ähnlicher Güte herstellen.

Flash evaporation birgt auf Grund seiner Störanfälligkeiten der Ausgangsmaterialzuführung während des Depositionsprozesses schwer zu beherrschende technologische Probleme, weshalb es außerhalb der Forschungslabors keine Anwendung findet. Sputtern hingegen ist ein weit verbreitetes und in Aufbau und Betrieb vergleichsweise billiges Verfahren. Gesputterte $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Schichten waren jedoch denjenigen durch flash evaporation hergestellten thermoelektrisch unterlegen.

1.3 Zielstellung

Die Aufgabe lag in der Veränderung der Prozessparameter des Sputterns und der Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften der Schichten. Es wurde angestrebt, diese Eigenschaften im Rahmen der bekannten Modellvorstellungen zu verstehen und die p- $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Filme in Richtung der Einkristallwerte zu optimieren. Die so gewonnenen Erfahrungen mit p-Leitern sollten auf n-leitende $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Schichten übertragen werden. Schichten beider Leitungstypen sollten kombiniert in Prototypen für Anwendungen wie Generatoren und Kühlern Verwendung finden. Die Funktion der Prototypen war nachzuweisen.

Im Verlaufe der experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden neunundsechzig Beschichtungen vorgenommen. Dabei wurde der Parameter der Zusammensetzung x im verwendeten Material $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ auf jeweils $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,85$ eingestellt. Es wurden insgesamt sieben Sputtertargets hergestellt.

Das Erreichen des Ziels vollzog sich in folgenden Etappen:

- Schichtoptimierung in zwei Richtungen
 1. Anpassung des Flussverhältnisses der Bi, Sb-Partikel zu den Tellur-Partikeln mit Hilfe zweier Sputterquellen zur Darstellung nahezu stöchiometrischer Schichten.
 2. Schichtdarstellung unter verschiedenen Wachstumsbedingungen, insbesondere der Wachstums-Temperatur (Substrattemperatur) und Umgebungstemperatur.
- Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und der Morphologie der Schichten
-Elektronenstrahlmikroanalyse

-Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie

- Messung der Ladungstransportgrößen
Seebeckkoeffizient, Hallkoeffizient und Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur
- Gegenüberstellung gemessener Schichteigenschaften mit theoretischen und experimentellen Einkristalldaten sowie Vergleich mit Referenzdaten von Schichten gleichen oder ähnlichen Materials aus der Literatur.
- Ansätze zur Interpretation der Abweichungen der Schichteigenschaften vom Einkristallmaterial auf der Grundlage zusätzlicher Streumechanismen (namentlich Korngrenzenstreuung).
- Design von Generatorstrukturen hinsichtlich optimaler verfügbarer Leistung.
Auswahl und Berechnung einer Kühlerstruktur hinsichtlich der maximalen Temperaturdifferenz.
- Auswahl und Berechnung einer Kühlerstruktur hinsichtlich der maximalen Temperaturdifferenz.
- Vergleich der experimentellen Daten der Prototypen mit den Berechnungen.

2. Technik und Verfahren der Probenherstellung

2.1 Technik und Materialien

2.1.1 Beschichtungsanlage



Abbildung 2.1 Hochvakuum-Beschichtungsapparatur B30T.2 (rechts)

Als Depositionskammer stand eine von der Firma Malz und Schmidt modernisierte Hochvakuumbeschichtungsanlage BA30.2T mit einem 40 Liter Edelstahl-Rezipienten zur Verfügung. Das Vakuum wurde durch eine Turbomolekularpumpe „Edwards EXT501“ bis zu einem Enddruck von ca. $8 \cdot 10^{-4}$ Pa gepumpt. Der Enddruck wurde mit einem Penning Vakuummeter PEN100 der Firma „Ilmvac“ gemessen. Eine Drehschieberpumpe „Edwards RV12“ sorgte für das nötige Vorvakuum. Der Ablauf bis zum Pumpen des Hochvakuums im Rezipienten war durch eine SPS-Steuerung teilautomatisiert. Das Belüften des Rezipienten erfolgte in der Regel mit trockenem Stickstoff aus einer Druckgasflasche oder aus einem LN_2 -Behälter.

In der Abbildung 2.1 ist rechts die Hochvakuumanlage mit geöffnetem Rezipienten zu sehen. Der Geräteschrank links im Bild beherbergt Sputterstromversorgungen, Vakuummessgeräte, Tubopumpencontroller und Temperaturregler zur Kontrolle der Substrattemperaturen.

2.1.2 Sputtertechnik

Es wurde eine Anordnung mit zwei Sputterquellen PPS 90 UV der „Von Ardenne Anlagentechnik GmbH“ eingesetzt (siehe Abbildung 2.2), die durch je eine getaktete Sputterstromversorgung DCS55 der Firma „ELAN Elektronische Anlagen GmbH“ gespeist wurden. Die zwei Sputterquellen und die Aufhängung zur Justage auf dem Rezipientendeckel zeigt Abbildung 2.2.

Die veränderbare Geometrie (Winkel der Targetnormalen zur Substratnormalen, Höhe über Substrat) ermöglichte die Partikelflussverhältnisse auf der Substratfläche in Abhängigkeit von den Substratkoordinaten und Sputterleistung der Quellen einzustellen. Neigungswinkel von 0° bis 35° konnten für jede Quelle einzeln eingestellt werden.



Abbildung 2.2 Zwei Sputterquellen auf $\varnothing 45$ cm Flansch montiert.

2.1.3 Restgasanalyse

Ein Restgasanalyzesystem von „Ferran Scientific Ltd.“ war erst gegen Abschluss der Arbeiten verfügbar und wurde im Nachhinein vornehmlich zur Untersuchung der Einflüsse der Substratbeheizung auf die Restgaszusammensetzung eingesetzt (Sauberkeit der Substrate, s. Abschnitt 2.1.4). Der verwendete Analysator MPA CF320B ist nach Herstellerangaben in der Lage, bei einem maximalen Druck von 1mTorr Massespektren im Bereich von 2 bis 300 amu mit einer Auflösung $<2\text{amu}$ zu liefern. Der minimale detektierbare Partialdruck wird zu 10^{-10} Torr (N_2 Äquivalent) angegeben.

2.1.4 Substratmaterial und Substrate

Das System Schicht-Substrat sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

- thermische und mechanische Belastbarkeit während der Beschichtung
- gute Adhesivität der Schicht auf dem Substrat
- thermomechanische Stabilität - ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten
- elektrische Isolation der Halbleiterschichten
- mechanische Festigkeit zur Strukturierung und Handhabung der Endanwendungen
- relativ kleine Wärmeleitfähigkeit des Substrates (s. Applikationsmuster Kap. 6)

Hier stehen ideale mit technisch und technologisch realisierbaren Eigenschaften teilweise im Widerspruch. Beispielsweise verlangen mechanisch stabile Substrate eine gewisse Mindestdicke. Dickere Substrate gleichen Materials besitzen jedoch einen kleineren Wärmewiderstand.

In der Literatur, z.B. [14], wird über die Herstellung thermoelektrischer Bi_2Te_3 -Schichten auf Polyimid berichtet, welches von der Firma Dupont unter dem Handelsnamen Kapton® vertrieben wird. Dieses amorphe Polymermaterial wird unter anderem in der Elektronikindustrie zur Herstellung flexibler Leiterplatten verwendet (Isolations- und Trägermaterial) und besitzt einen ähnlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten wie das verwendete Halbleitermaterial $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Erfahrungen bei der Schichtabscheidung mit flash evaporation [14] verweisen auf ein ausgezeichnetes Haftverhalten von $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Schichten auf Kapton®. Die relevanten Eigenschaften dieses Substratmaterials sind nachfolgend aufgeführt [Herstellerangaben Dupont]:

- Dicke der verwendeten Folien $85\mu\text{m}$ bzw. $135\mu\text{m}$
- linearer Ausdehnungskoeffizient $2,0 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ($-14^\circ\text{C} \dots +38^\circ\text{C}$)
- Wärmeleitungskoeffizient $0,155 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (bei 23°C)
nach A.JACQUOT [20] $0,3 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
- spezifischer elektrischer Widerstand $10^{10} \Omega\text{m}$
- Temperaturbeständigkeit an Luft bis 300°C (kurzzeitig bis 400°C , dann Zersetzung)

Kapton hat die in Abbildung 2.3 dargestellte chemische Struktur.

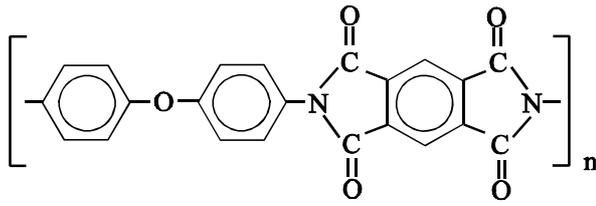


Abbildung 2.3 Polymer-Strukturformel des Substratmaterials Polyimid (Kapton)

Als Substrat wurden ca. 40cm² bis 50cm² rechteckige oder runde, ø12cm Kaptonfolien der oben angegebenen Dicken je nach Verfügbarkeit verwendet. Für die Applikationsmuster wurde die 85µm dicke Kaptonfolie wegen ihres geringeren Wärmeleitwertes gewählt.

2.1.5 Substrathalter

An die Halterung des Substrates im Rezipienten wurden im wesentlichen zwei Anforderungen gestellt.

- Die Heizbarkeit des Substrates sollte gewährleistet sein.
- Die relativ großen Folienstücke sollten bei allen Substrattemperaturen horizontal eben ausgerichtet bleiben.

Alle Beschichtungsexperimente mit Ausnahme der ersten sechs verwendeten als Substrathalter ein zweispeichiges, ø13,5mm Rad. Die Substratfolien wurden mittels vier kleiner Schraubenfedern in

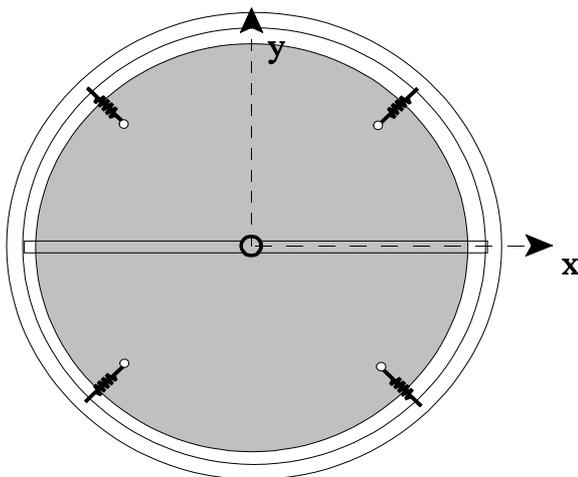


Abbildung 2.4 Skizze des Substrathalters (Rad) von der Sputterquelle aus gesehen. Angedeutet ist das Substrat als graue Fläche. Die Federn und die Speiche (im Durchmesser des Rades zu sehen) befinden sich unterhalb des Substrates

das Rad gespannt (radiale Spannrichtung der Federn). Das Rad mit der Substratfolie wurde etwa 5mm über der Heizplatte angebracht und konnte für die Dauer der Beschichtung in Rotation versetzt werden. Die Speiche schattet ein Gebiet um den entsprechenden Durchmesser auf der Substratscheibe von der Wärmestrahlung ab. Dieser Bereich wurde nicht zur Probenpräparation verwendet (s. Kap. Probenbezeichnungen). In der Abbildung 2.4 ist außerdem das Substratkoordinatensystem angedeutet, welches die Rückverfolgung der Lagen der vereinzelt Proben ermöglichte, die sie während der Beschichtung eingenommen hatten.

2.1.6 Substratreinigung

Vor dem Einbau in die Vakuumkammer wurden die Substratflächen mit Azeton und Propanol ab gespült um Verunreinigungen zu entfernen (organische Reste, Fette). Eine schnelle Trocknung im Stickstoffstrom verhinderte die Wasseraufnahme der organischen Lösungsmittel aus der Luft.

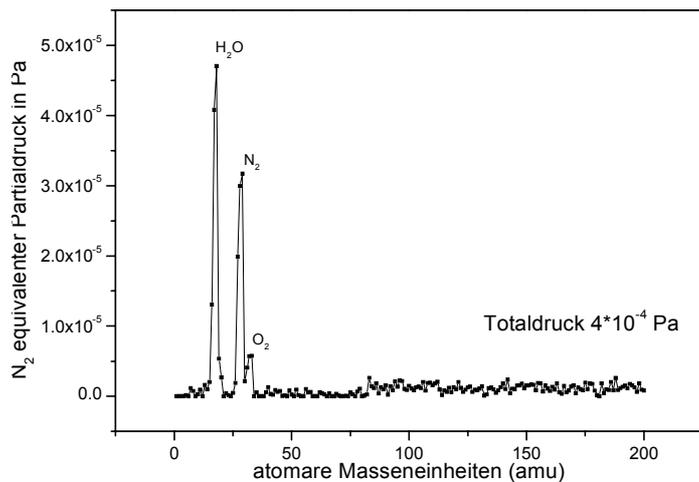


Abbildung 2.5 Restgasanalysespektrum nach 20-minütigem Halten der eingestellten Substrattemperatur

Die gesamte Reinigungsprozedur außerhalb des Rezipienten erfolgte unter den staubarmen Bedingungen einer Laminarbox. Im Rezipienten wurden bei der jeweils eingestellten Substrattemperatur etwa 20 Minuten vor der Beschichtung gewartet. Mit dieser Prozedur gereinigte Substrate zeigten 20 Minuten nach Aufheizen und Halten der Substrattemperatur in späteren Restgasanalysen keine Verunreinigungen des Vakuums (Abb. 2.5).

2.1.7 Messung der Substrattemperaturen

Folienstücke aus Kapton mit einer Fläche von 20cm^2 und darüber sind im Vakuum schwierig an eine Wärmequelle zu koppeln, wenn man an eine spätere Strukturierung und Vermessung der aufgetragenen Schichten denkt. Es bleibt, um Beschädigungen der Schichten vorzubeugen, nur die Variante der Heizung durch Strahlung. Die Strahlungsheizung bestand anfänglich aus einem spiralförmig gewickelten Wolframdraht (Durchmesser der Spirale ca. 5cm). Später wurde sie durch eine $\varnothing 10\text{cm}$ heizbare, geschwärzte Cu-Platte ersetzt (Details s. Abschnitt 2.2.2). Die von der Strahlungsheizung erzeugte Temperatur wurde an verschiedenen Stellen der Substratoberfläche mit einem Fe-CuNi-Thermoelement gemessen um die Homogenität der Temperatur auf dem Substrat festzustellen. Aus den gewonnenen Messwerten gelang gleichzeitig eine Kalibrierung der Substrattemperatur mit der Temperatur des Heizers bzw. Strahlers. Damit war es möglich die Substrattemperatur mit Hilfe der Temperatur der Strahlungsheizung mit einer Reproduzierbarkeit von 10K einzustellen. Bei rotierendem Substrat ist die Messung seiner Temperatur mittels Thermoelementen nicht mit vertretbarem Aufwand möglich. Eine Strahlungsheizung ist für ein rotierendes Substrat von Vorteil, weil sie in Ruhe verbleiben kann. Infrarotmessung scheidet auf Grund des mangelnden Sichtfeldes für den Sensor (Beschichtungsabschirmungen) und wegen eventueller Sensorbeschichtung aus.

Während der Beschichtung ändert sich auch das Emissionsverhalten der Substrate, so dass eine konstante Substrattemperatur eigentlich nicht existiert. Die Kaptonfolie ist für Strahlung der Wellenlänge $4\mu\text{m}$ (Maximum der spektralen Energieverteilung eines schwarzen Körpers (geschwärzte Cu-Platte) bei ca. 400°C) gut durchlässig. Es besteht die Möglichkeit, dass der Energieeintrag durch die Sputterdeposition und die zunehmend reflektierte Wärmestrahlung der Heizung (Beschichtung!) sich teilweise kompensieren und so die vor der Beschichtung gemessene

Temperatur in Substratnähe wenig von der während des Depositionsprozesses abweicht. Die Substrattemperatur erhöhte sich etwa eine Minute nach Beginn der Beschichtung mit einer Gesamtsputterleistung von 40Watt von 200°C auf 205°C bei 85µm dicker Kaptonfolie.

Mit während der Beschichtung konstanten Temperaturen der Strahlungsheizung (Temperaturregelung) und der Kalibrierung (Heizertemperaturen gegen Substrattemperaturen aufgetragen) wurden reproduzierbare Temperaturbedingungen der Depositionen geschaffen. Mit jeder Änderung des Versuchsaufbaues wurde die Kalibrierung wiederholt.

Hinter jeder Substrattemperaturangabe in dieser Schrift muss diese Art „Vorabkalibrierung“ gesehen werden. Angaben der Substrattemperaturen aus der Literatur sind nur unter Berücksichtigung des dortigen Messaufbaues mit den hier angegebenen Werten zu vergleichen. Meist handelt es sich ebenfalls um vor der Beschichtung gemessene Temperaturen auf der Substratoberfläche oder (bei guter Wärmeankopplung) des Substrathalters. Die Beschichtungsprozedur selbst kann jedoch, wie oben diskutiert, in Abhängigkeit von der Geometrie des Aufbaus und der Art der Beschichtung die Temperatur in unmittelbarer Nähe des Substrats beeinflussen.

2.1.8 Targetherstellung

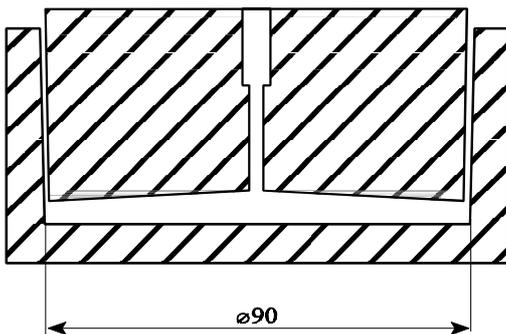


Abbildung 2.6 Skizze des Graphittiegels zur Targetherstellung. Im Tiegel sitzt der Stempel und bildet die Form des Targets (nicht schraffierter Bereich)

Abbildung 2.6) mit einem auf der Schmelze schwimmenden Graphit-Stempel verringert das Abdampfen von Material und formt gleichzeitig das Target grob vor. Nach der Erstarrung auf einem Rütteltisch, welcher die entstehenden Hohlräume austreibt, wurden die Targets nachgeschliffen, wobei auf eine möglichst ebene, der Sputterquelle zugewandten, Seite Wert gelegt wurde. Diese diente der thermischen und elektrischen Ankopplung der an die Sputterquellen geschraubten Targets. Der elektrische und Wärmekontakt wurde mit einigen Tropfen Leit-C an der Kontaktfläche Target-Quelle verbessert, da bloße Schraubverbindung „unruhige“ Entladung verursachte und Unebenheiten der Oberfläche auszugleichen waren. Die Targets aus $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3 + 20\text{a\%Te}$ verschiedener Zusammensetzung x und Te wurden auf analogem Wege hergestellt. Eine Übersicht der Targets gibt Tabelle 2.1.

$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ schmilzt bei etwa 620°C. Quarzglasampullen wurden mit stöchiometrischer Einwaage der Elemente mit 99,999%-iger Reinheit gefüllt. Das Gemisch wurde aufgeschmolzen, bei ca. 800°C 4h im Schaukelofen homogenisiert und lag nach dem Abkühlen an Luft in $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Stäben vor. Da die $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Schmelze chemisch äußerst aggressiv ist, muss eine Zusammensetzungsänderung durch Kontakt mit Sauerstoff vermieden werden. Daher wurden die zerkleinerten $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Stäbe unter Schutzgasatmosphäre (N_2) in einem Muffelofen aufgeschmolzen.

Target Nummer	Zusammensetzung
1	Te
2	$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$
3	$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3+20\text{at\%Te}$
4	$(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3+20\text{at\%Te}$
5	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3+20\text{at\%Te}$
6	$(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_3+20\text{at\%Te}$
7	$\text{Bi}_2\text{Te}_3+20\text{at\%Te}$

Tabelle 2.1 Übersicht der hergestellten und verwendeten Targets

2.1.9 Photolithographie

Sollten von den Substratscheiben Proben für Messungen der elektrischen Transporteigenschaften gewonnen werden, so wurden rechteckige Bereiche wie in der Abbildung 2.8 dargestellt herausgeschnitten und mit Fotolack (AZ111xF, Hoechst AG) in einem Schleuderprozess beschichtet. Nach dem Erwärmen und Trocknen (prebaking 90°C, 15min) wurde durch eine Maske UV-belichtet und der belichtete Photolack mit einem Entwickler (AR 303, Hoechst AG) abgelöst.

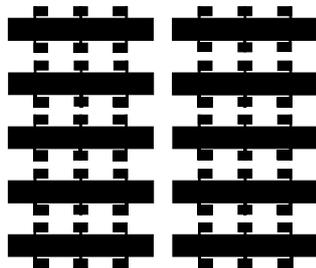


Abbildung 2.7 Maske für die Photolithographie der Messproben im Maßstab 1:1

Somit blieben jene Bereiche des Lackes auf dem Substrat die von der Maske vor dem Belichten geschützt wurden. Bevor der Lack den Ätzmitteln ausgesetzt werden kann erfolgt eine weitere thermische Behandlung (110°C, 15min). Das nasschemische Ätzen geschah bei 40°C in einer von VÖLKLEIN beschriebenen Ätze (Patent DD 298291) aus Salpetersäure, Zitronensäure und Eisen(II)chlorid. Der Fotolack, der die Halbleiterschichten nun noch bedeckte, wurde mit Azeton entfernt. Die Maskenstruktur zur Belichtung der beschichteten Substrate ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

2.1.10 Tempern der Proben

Nach bewährter Methode, beschrieben in [35], wurden die Proben in kleine Glasampullen mit einem Volumen von etwa 4cm³ unter verdünnter Argonatmosphäre eingeschmolzen. Das Tempern erfolgte bei 300°C bzw. 350°C für eine Dauer von 1h, 3h, 5h oder 10h. Das geringe Volumen der Ampullen verringert einen Tellurverlust der Schichten.

2.2 Aufbau der Beschichtungsexperimente

2.2.1 Probenbezeichnungen

Jedes beschichtete Substrat erhielt eine Bezeichnung (Chargen-Nummer z.B. C025) unter welchem ein Protokoll für diese Substratscheibe angelegt wurde. Ein Protokoll beinhaltet die Parameter (Geometrie der Sputterquellen, Temperaturen verschiedener Messstellen, Sputterleistung) unter denen die Beschichtung erfolgte, sowie die Prozedur des Vereinzelns in Proben zur Mes-

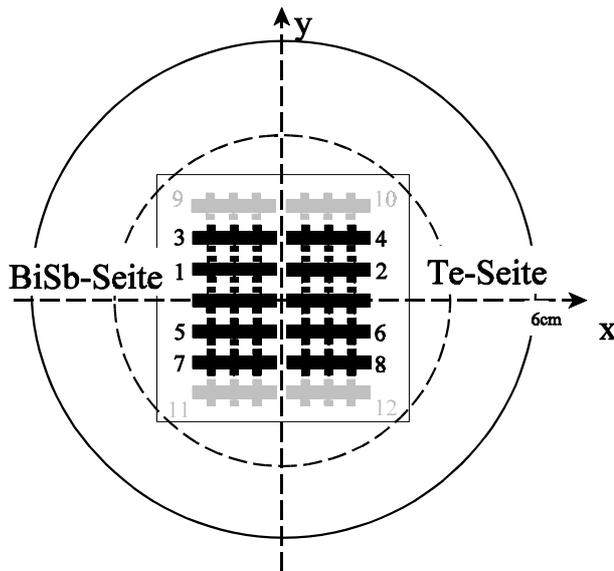


Abbildung 2.8 Substratkoordinatensystem und Probenbezeichnung innerhalb einer Charge. BiSb- und Te-Seite gilt nur für die Cosputterexperimente

sung der elektrischen Transporteigenschaften und die Temperatur und Dauer des Temperns der Proben. Zum Vereinzelnen in Messproben wurde ein kartesisches Substratkoordinatensystem (Abb. 2.8) wie folgt festgelegt: Ein Durchmesser der Substratscheibe ist die x-Achse, der Mittelpunkt der Scheibe der Nullpunkt. In der Regel wurden von einer solchen Scheibe 8 Proben gewonnen. Deren Nummerierung erfolgte wie in der Abbildung 2.8. Bis zu 12 Proben ließen sich durch Verarbeiten der Reststücke der Substratscheibe aus einer Beschichtung herstellen. Dies ist durch die grauen Probenstrukturen in der Abbildung 2.8 angedeutet. Die zwei Proben direkt auf der x-Ach-

se liegen im Bereich des Strahlungsschattens durch die Spitze des Substrathalters (Abb. 2.4) und wurden nicht zu Messungen herangezogen. Demzufolge erhalten sie auch keine Bezeichnung. Alle Proben mit ungeradzahlgiger Nummer (z.B. C025.3) liegen so links von der vereinbarten y-Achse. Somit ist eine Probe genau einer Beschichtung und dem entsprechenden Bereich des Substrates zugeordnet.

2.2.2 Experimenteller Aufbau zur Variation des Flussverhältnisses

Gleichzeitiges Sputtern mit zwei Sputterquellen (Co-Sputtern), die mit verschiedenen Targetmaterialien bestückt sind ermöglicht die Variation des Flussverhältnisses der Partikel aus beiden Quellen über die Substratausdehnung. Die geometrischen Größen wie die Abstände der Substrate von den Targets sowie der Neigungswinkeln der Sputterquellen wurden vorab berechnet (Abschnitt 5.2.1). In Abbildung 2.9 ist der Aufbau des Beschichtungszubehörs im Inneren des Vakuumrezipienten schematisch dargestellt. Im Detail des Substrat-Heizers und -Halters weicht die Abbildung 2.9 etwas von der anfänglichen Anordnung ab. Die Sputterquellen enthielten die

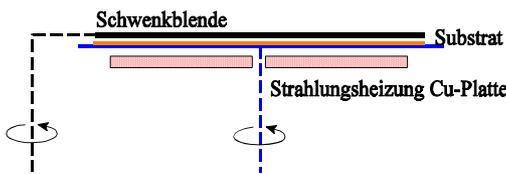
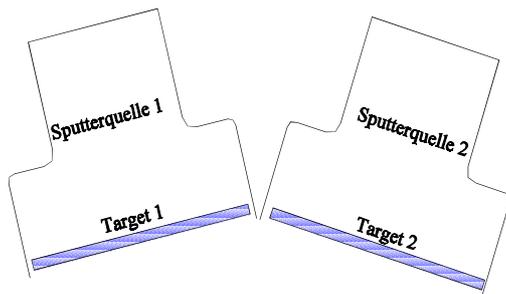


Abbildung 2.9 Aufbau des Beschichtungszubehörs für die Co-Sputterexperimente

nun entsprechend Abbildung 2.9), wurden die Chargen C007 bis C016 hergestellt. An Proben dieser Chargen fanden Elektronenstrahlmikroanalytische und Ladungstransportuntersuchungen statt. Einigen dieser Proben zeigten unter der ortsauflösenden Seebecksonde einen inhomogenen Seebeckkoeffizienten, der wesentlich zum Verständnis der nicht unproblematischen Seebeckmessung beitrug (s. Abschnitt 3.2.1.)

2.2.3 Aufbau zur Variation der Umgebungstemperatur

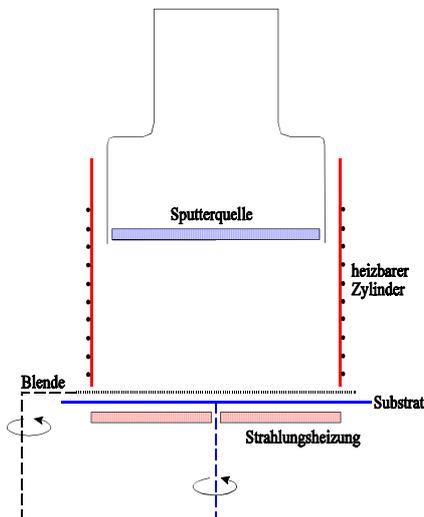


Abbildung 2.10 Schematische Darstellung der Anordnung des Beschichtungszubehörs zur Variation der Umgebungstemperatur

Zwischen Sputterquelle und Substrat wurde ein Hohlzylinder aus Aluminium mit Heizdrahtwicklung angebaut. Der Zylinder besitzt einem Innendurchmesser von 11cm und reicht bis ca. 5mm an das Substrat heran. Damit befanden sich der Partikelfluss fast vollständig innerhalb einer regulierbaren Umgebungstemperatur.

Targets Nr. 1 und Nr. 2 aus Tabelle 2.1. Die Substratfolien lagen während der Beschichtung mit kleinen Gewichten fixiert auf der Ceranplatte. Die Substrattemperatur konnte von der Strahlungsheizung beeinflusst werden. Die Strahlungsheizung (spiralförmig gewickelter Wolframdraht) erzeugte nicht sehr homogene Temperaturen an der Substratoberfläche. Diese Anordnung diente zur Herstellung der Chargen C001 bis C006 welche zur Dickenmessung der Schichten und für erste Zusammensetzungsanalysen verwendet wurden. Bei diesen Chargen wurden noch keine Strukturierungen nach Abbildung 2.8 vorgenommen.

Nachdem die Substrattemperatur durch Einbau einer $\varnothing 10\text{cm}$ heizbaren Cu-Platte homogenisiert werden konnte (Aufbau des Beschichtungszubehörs

Nach Abschluss der Experimente mit Flussverhältnissgradienten legten die Resultate die Erhöhung der Umgebungstemperatur nahe. Der technischen Realisierung dieses Umstandes kam die Tatsache entgegen, dass außerdem auf das Co-Sputtern verzichtet werden konnte und somit nicht beide Sputterquellen in eine beheizte Umgebung gebracht werden mussten (s. Kap 5.3.3 Einfluss der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung). Den schematischen Aufbau zeigt die Abbildung 2.10. Alle Beschichtungschargen ab C017 wurden mit diesem Aufbau hergestellt.

2.2.4 Beschichtungsparameter

Es ist weder möglich noch sinnvoll, den gesamten Parameterraum der Schichtdarstellungsprozedur (inklusive Temperung) zu durchfahren, da eine sehr große Anzahl an Einstellungen möglich ist. So könnten, voneinander im Wesentlichen unabhängig, Beschichtungsrate, Druck des Arbeitsgases, Temperatur und Dauer der thermischen Nachbehandlung und Substrattemperatur während der Deposition geändert werden. Glücklicherweise ist auf Grund aus der Literatur bekannter, experimenteller Details und Ergebnisse GOLTZMAN [52], VÖLKLEIN [29], STÖLZER [15], STARK [14] dieser Parameterraum in erfolversprechende Gebiete eingrenzbar. Daher waren zu Beginn der Arbeiten folgende Punkte zur Kenntnis zu nehmen und für die anstehenden Experimente zu verwenden:

- Bei hohen Übersättigungen der Dampfphase (niedrige Substrattemperaturen hohe Beschichtungsraten) wachsen teilweise amorphe Schichten [15], [28]. Grenzen für die Substrattemperaturen ergeben sich bei Kapton zu etwa 350°C (s. Abschnitt 2.2). Stölzer [15] spricht von einkristallähnlichen Schichten ab $T_s > 150^\circ\text{C}$. Ab etwa 300°C Substrattemperatur wird der Tellurgehalt der Schichten auf Grund des hohen Dampfdrucks der Tellurkomponente immer geringer. Aus den Schichten dampft Tellur ab, bzw. die Agglomeration der Adatome findet nicht mehr so häufig statt [10], [15].
- Mit zunehmendem Arbeitsgasdruck (Argon) wächst die Wahrscheinlichkeit der Implantation von Argon in die Schichten [28].

Eine stabile Gasentladung ist mit der 1kW DC55 Sputterstromversorgung bei 0,26Pa Argongasdruck erst bei 20Watt eingespeister Leistung aufrechtzuerhalten. Feste und variierte Parameter sind in der Tabelle 2.2 angegeben.

Parameter	Wert oder Bereich	Toleranzen
Restgasdruck	$8 \cdot 10^{-4}\text{Pa}$	$\pm 50\%$
Argondruck	0,27Pa	$\pm 20\%$
Sputterleistung Co-Sputtern	40W/20W	$\pm 5\%$ / $\pm 10\%$
Sputterleistung	40W	$\pm 5\%$
Beschichtungsdauer	10..20min	$\pm 2\%$
Beschichtungsrate	0,6..1,1nm/s	$\pm 10\%$
Substrattemperatur	180..320°C	$\pm 10\text{K}$ (s. Abschnitt 2.1.7)

Tabelle 2.2 Parameter bei der Sputterdeposition der Halbleiterschichten. Die Toleranzen verstehen sich als Schwankungen über alle Beschichtungen

3. Angewendete Untersuchungsmethoden

3.1 Chemische Analyse und Morphologie

3.1.1 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)

Die Fachgruppe Festkörperspektroskopie des Fachbereiches Physik der Martin-Luther-Universität verfügt über ein Mikroanalyse-System CAMEBAX der Firma CAMECA, welches zur quantitativen Analyse der Elemente der $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Halbleiter benutzt wurde. Elektronenstrahlen mit Energien von 15 keV bei Strahlströmen von 70 bis 90 Nanoampere erzeugten charakteristische Röntgenstrahlen des untersuchten Materials, die wellenlängenabhängig spektroskopiert wurden (WDX). Proben u.U. mehrerer Chargen wurden auf einen Probenträger aufgebracht. Es waren dabei ausschließlich die Co-Sputter-Proben, die wegen des starken Flussverhältnissgradienten untersucht wurden. Trotz des relativ großen Strahldurchmessers vom $1\mu\text{m}$ und des damit verbundenen Anregungsbereiches $>0,1\mu\text{m}$ wurden Flächen von ca. $40\cdot 40\mu\text{m}^2$ in der Umgebung jedes Anfahrpunktes gescannt, um über eventuelle lokale Konzentrationsunterschiede messtechnisch zu mitteln. Eine Messreihe stammte dabei jeweils von einer Parallelen zur x-Achse des Substratkoordinatensystems (s. Abbildung 2.4 oder 2.8). Die Stabilität der Messung wurde vor und nach der Untersuchung einer Schicht wiederholt an einem gleichzeitig eingeschleusten $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Standard geprüft. Während die Messungen am Standard vor und nach einem Probenhalterwechsel untereinander um ca. 0,1 at% abwichen, betrug die Abweichung der Messwerte über mehrere Tage am gleichen Standard 0,5%. Ein absoluter Wert der Elementkonzentration mit diesem Gerät und Verfahren maximal mit einer Genauigkeit von 1 at% bestimmbar. Dies ist wechselnder Oberflächenrauigkeit und der ungenauen Reproduzierbarkeit der Detektor-Proben-Position (u.a. auch Verkipfung der aufgeklebten Proben) geschuldet.

3.1.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

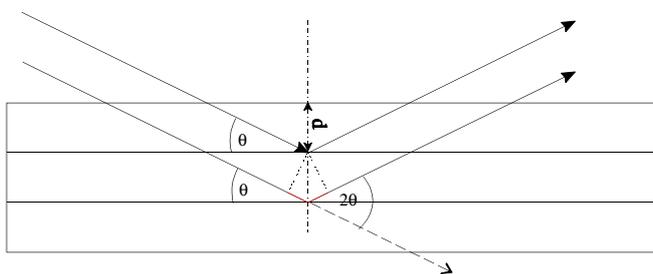


Abbildung 3.1 Zur Bragg'schen Reflexionsbedingung; einfallender und reflektierter Strahl schließen den Winkel 2θ ein

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Schichten wurden mit einem D5000 der Firma Siemens in Zusammenarbeit mit dem Kristalllabor des Fachbereiches Physik der Martin-Luther-Universität vorgenommen. Das Gerät benutzte zur Vermessung der Schichten $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge $\lambda=1,54057\text{\AA}$). Ein ausgeblendetes Bündel dieser Strahlung trifft im Winkel θ auf die Probenoberfläche. Nach dem einfachen BRAGG'schen Bild der Reflexion an den Netzebenen eines Kristallits

ergeben sich Intensitäten am Detektor, wenn die Reflexionsbedingung $n\lambda=2d \sin(\theta)$ erfüllt wird (Abbildung 3.1). Hierin ist d der Netzebenenabstand und n die Ordnung der Intensität. Der Zusammenhang mit der Orientierung der Kristallite ist durch den Ausdruck $\frac{1}{d^2} = \overline{G} \cdot \overline{G}$ gege-

ben, worin \overline{G} ein Vektor des reziproken Gitters ist. Dieser enthält, nach den Basisvektoren des reziproken Gitters zerlegt, die Laue-Indizes h, k, l und damit die Orientierung des Kristallits. Das reflektierte Strahlenbündel weicht um 2θ von der Richtung des einfallenden Strahles ab. Man spricht im Falle des Durchfahrens des Einfallwinkels des Primärstrahles von einem 2θ -scan.

Gemäß der Intensitäten der verschiedenen Reflexe im Vergleich mit Pulverdiffraktogrammen aus der Literatur JCPDS [26] können qualitative Aussagen über vorzugsweise Orientierungen der Kristallite in der Halbleiterschicht gemacht werden. Angaben einer Orientierungsverteilung (ODF) sind mit dem Gerät D5000 prinzipiell möglich. Der zeitliche Aufwand solcher Messungen ist jedoch erheblich größer und die Zusatzinformationen bringen zur Interpretation der im Rahmen dieser Dissertationsschrift vorgestellten Eigenschaften der Schichten kaum Gewinn, da die möglichen Aussagen bzgl. der Vorzugsrichtung bereits auf sehr starke Texturierung hinweisen.

3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Ebenfalls in Zusammenarbeit mit der Fachgruppe Festkörperspektroskopie wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie der Schichten gewonnen. Das verwendete Rasterelektronenmikroskop war ein JSM 6400 der Firma JOEL. Die Beschleunigungsspannung zur Aufnahme der Bilder betrug 20keV, die laterale Auflösung 5nm. Die Schichten wurden mit einigen zehn Nanometern Gold bedampft (Leitfähigkeit des Substrates, Sekundärelektronenausbeute). Durch Zerreißen beschichteter Kapton-Stücke entstanden die Bruchkanten, welche den Blick in der Substratebene gestatteten (siehe Kapitel 5.1).

3.2 Messung der Ladungstransporteigenschaften

Gekoppelt mit Struktur- und Zusammensetzungsuntersuchungen erfolgte die Messung der elektrischen Transporteigenschaften. Die Zusammenfassung aller Ergebnisse mit den bisher angesprochenen Methoden führen auf ein abgerundetes Bild der Präparationsbedingungen hocheffektiver thermoelektrischer Schichten. Weil die elektrischen Transporteigenschaften den wichtigen Teil $S^2\sigma$ der thermoelektrische Effektivität der Schichten, den sogenannten power factor (s. Abschnitt 3.3), der $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Schichten ermitteln lassen, soll der Aufbau zu deren Messung in diesem Abschnitt etwas detaillierter beschrieben werden.

In der Fachgruppe „Angewandte Physik“ der Martin-Luther-Universität Halle wurden seit Ende der achtziger Jahre Messungen des Seebeckkoeffizienten S , des Hallkoeffizienten R_H und der Leitfähigkeit σ von Dünnschichtproben an einem Messplatz vorgenommen, der von ZIELER [40],

STÖLZER [15] etabliert wurde. Dieser gestattet es, die oben genannten physikalischen Größen in einem Temperaturbereich von 85K bis 400K zu ermitteln.

Die Eigenschaften thermoelektrischer Schichten hängen von Parametern bei der Schichtpräparation und auch der Nachbehandlung durch Tempern ab. Es müssen somit zur Optimierung eine

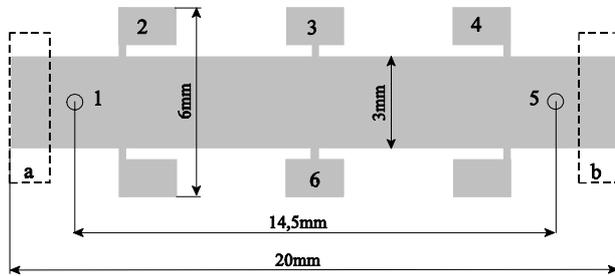


Abbildung 3.2 Probengeometrie zur Vermessung der Transporteigenschaften, Kontaktbelegung siehe Tabelle 3.1

große Anzahl Proben hergestellt werden. Demzufolge wurde der Messplatz immer wieder in Hinblick auf großen Probendurchsatz und Erhöhung der Messstabilität und -genauigkeit modifiziert. Computergesteuerte Messprozeduren brachten einen hohen Anteil Automatisierung. Die Probengeometrie wurde durch den Strukturierungsprozess der Schichten vorgegeben (s. Abschnitt 2.1.9).

Durch die Photolithographie und nasschemisches Ätzen wurden Messproben hergestellt, deren Form und Maße in der Abbildung 3.2 zu sehen sind. Dabei dienen die Kontaktstellen 1 bis 6 der Messung der Transportgrößen wie in Tabelle 3.1 aufgeschlüsselt.

Hallkoeffizient	Seebeckkoeffizient	Leitfähigkeit
3;6(a,b)	1;5	2;4 (a;b)

Tabelle 3.1 Kontaktstellen an den Transportmessproben für die gemessenen Koeffizienten nach Abb. 2. Die Kontaktierung der Stromzuführung erfolgt durch die Bereiche a,b und werden durch Druckkontakte realisiert (Abb. 3.6).

Kontaktstellen an „Fahnen“ wie 2,3,4,6 wurden mit Kupferdrähten kontaktiert, die in Lackleitsilber eingebettet wurden. Die Messprozeduren sollen nun erläutert werden, wobei insbesondere auf die Probleme der Messungen mit inhomogenen Seebeckkoeffizienten eingegangen werden soll.

3.2.1 Messung des Seebeckkoeffizienten

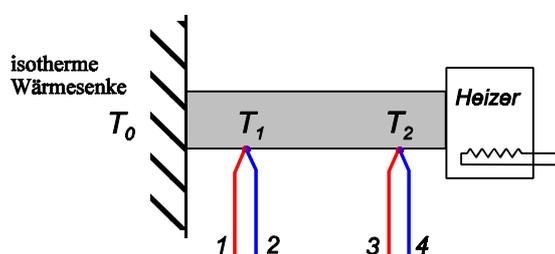


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung einer Seebeckmessanordnung. Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$; Thermoelemente (1,2) und (3,4)

Aus der Definition des Seebeckkoeffizienten

$$S = \frac{dU}{dT} \quad (3.1)$$

ergibt sich unmittelbar ein experimenteller Aufbau zu dessen Messung (Abbildung 3.3). Eine kleine Temperaturdifferenz wird an der Probe erzeugt. Zwei Thermoelemente messen diese Differenz. Gleichzeitig können die Thermoelemente dazu verwendet werden die erzeugte

Seebeckspannung zu ermitteln. Abbildung 3.4 zeigt den Probenhalter aus [41], der ausschließlich

über Druckkontakte zur elektrischen und thermischen Verbindung der Thermoelemente mit der Probe verfügt. Der thermische Kontakt der Probe mit der Wärmequelle und -senke erfolgt ebenfalls ausschließlich durch Druck.

Der Probenhalter ist während der Messung von einem aufsteckbaren Strahlungsschirm umgeben, dessen Funktion weiter unten erläutert wird. Des Weiteren wird der an einen Fingerkryostaten gekoppelte Kupferkörper [15], [40] mit der Hauptheizung auf die Referenztemperatur T_0 zwischen 85K und 400K gebracht. Dies geschieht durch eine Temperaturregelung mit einem EURO-

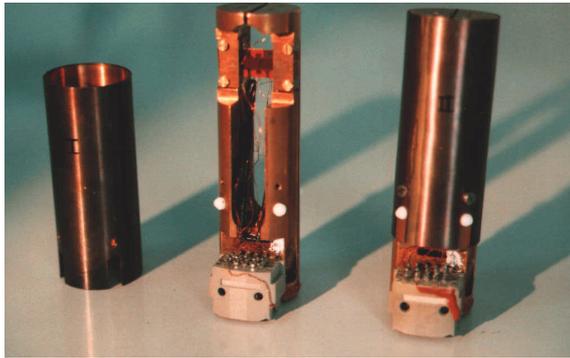


Abbildung 3.4 Links und Mitte Strahlungsschirmung und Probenhalter getrennt; rechts kompletter Probenhalter. In der Bildmitte ist am oberen Probenhalterbereich eine Messprobe eingebaut.

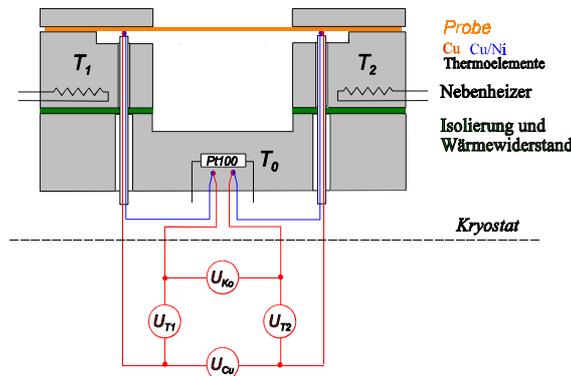


Abbildung 3.5 Schema des Probenhalters mit Sicht in der Substratebene.

genauigkeit von ca. 10 K/W. Die Cu/CuNi Thermoelemente dargestellt in der Abbildung 3.5, sind durch Aluminiumoxidröhrchen geführt. Mit Federkraft werden die Aluminiumoxidröhrchen samt Thermoelementen gegen die Probe gedrückt. Die Referenztemperatur T_0 wird mit Hilfe eines Widerstandsthermometers Pt100 gemessen. Die in der Abbildung 3.6 gezeigten vier Spannungen U_{T_1} , U_{T_2} , U_{Cu} , U_{K_0} werden durch ein Digitalvoltmeter KEITHLEY DMM 196 mit einer Auflösung von $0,1\mu\text{V}$ vermessen. Ein Messumschalter (Scanner) KEITHLEY SC 705 sorgt für die entsprechende Umschaltung der Spannungsabgriffe.

Die Spannungen U_{T_1} , U_{T_2} , U_{Cu} , U_{K_0} werden während dieser Prozedur beständig rechnergestützt protokolliert.

Ein Zyklus gliedert sich in die vier Etappen:

THERM 902S. Gegenüber dem Steckverbinder in Abbildung 3.4 befindet sich eine Probe (Schicht auf Kapton-Substrat). Sie ist an zwei elektrisch von der Probenhaltergabel isolierten kupfernen Kontaktblöcken durch Schraubverbindungen befestigt. Die kupfernen Kontaktblöcke stellen die in Abbildung 2 mit a,b bezeichneten Bereich der Stromzuführung dar. Den schematischen Aufbau dieses wesentlichen Bereiches zeigt die Abbildung 3.5. Jeder der zueinander symmetrischen Kontaktblöcke kann mittels einer Nebenzeiger auf Temperaturen T_1, T_2 gebracht werden. Der Heizeffekt der Nebenzeiger wird durch zwei handelsübliche 120Ω Widerstände realisiert. Der typische Leistungseintrag liegt bei $0,3\text{W}$. Die Blöcke dienen auch als thermische Kontaktierungen. Ein Wärmewiderstand wird durch $85\mu\text{m}$ dicke Kaptonfolie gewährleistet, die mit speziellem Tieftemperatur-Lack (LakeShore IMI 7031) angeklebt wurde. Der Wert des Wärmewiderstand hat ein experimentell ermitteltes Optimum bezüglich Messgeschwindigkeit und Genauigkeit

- Man erwartet den „stationären“ Zustand¹ $\Delta T \approx 0$.
- Nebenheizung 1 wird eingeschaltet und die Temperatur $T_0 + \Delta T$ des Kontaktblockes1 wird angefahren. Ein nahezu stationärer Zustand ($\Delta T \approx \text{const}$) >0 wird erreicht.
- Die Nebenheizung 1 wird abgeschaltet. Die Abkühlung bringt das System wieder in die Nähe des Zustandes $\Delta T \approx 0$.
- Sobald die Spannungen in einem gewissen Bereich liegen, wird Nebenheizung 2 zugeschaltet und der Kontaktblock 2 eingestellt auf $T_0 + \Delta T$. Der nahezu stationäre Zustand ($\Delta T \approx \text{const}$) <0 wird erreicht.

Die Prozedur einer Seebeckmessung ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Nach einem Durchlauf werden je zehn zeitlich aufeinander folgende Messpunkte der nahezu

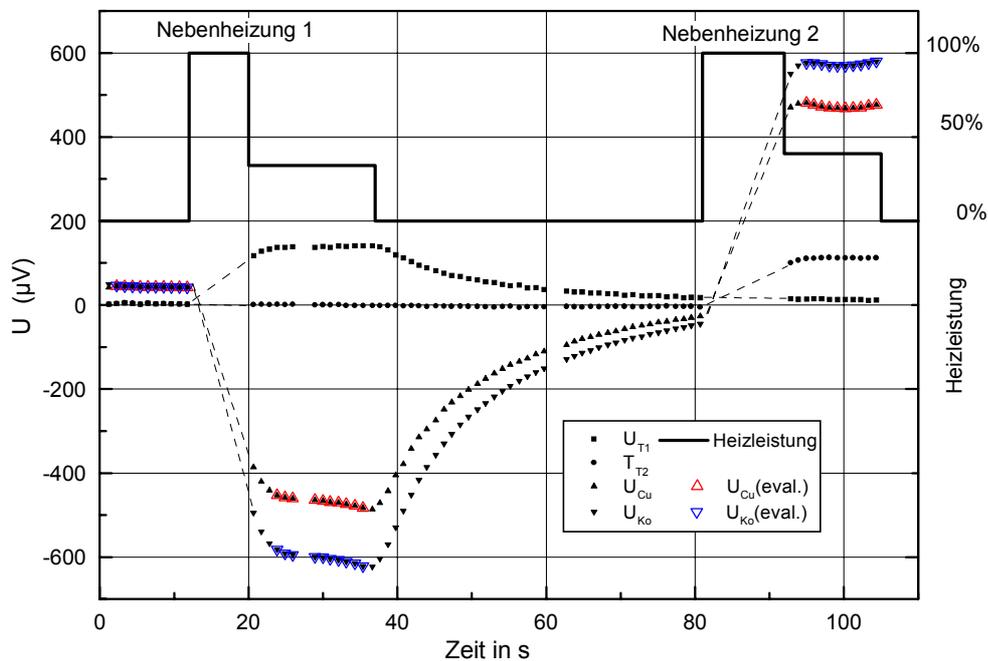


Abbildung 3.6 Ablauf der Seebeckmessung (Computerprotokollierter zeitlicher Verlauf der Spannungen und Heizleistungen)

stationären Bereiche durch den Rechner ausgewählt (s. Abbildung 3.6 - vergrößerte Messpunkte).

Es erfolgt eine Berechnung des Seebeckkoeffizienten nach folgenden Überlegungen:

Die Spannung U_{Cu} an den Kupferdrähten der Thermoelemente ergibt sich aus der Summe der Thermospannungen an der Probe und entlang des Thermoelementes gemäß der Temperaturdifferenz ΔT (s. Gleichung (3.2)). S_{Cu} ist der absolute Seebeckkoeffizient von Kupfer. Analoges gilt für die Spannung U_{Ko} (s. Gleichung(3.3)).

¹ Näherungsweise stationärer Zustand: Kriterium $\Delta T < 0,2K$ innerhalb 10s.

$$U_{Cu}(\Delta T) = S\Delta T - S_{Cu}\Delta T \quad (3.2)$$

$$U_{Ko}(\Delta T) = S\Delta T - S_{Ko}\Delta T \quad (3.3)$$

Nach der Differenzbildung von (3.2) und (3.3) erhält man mit $S_{Ko} - S_{Cu} = S_{CuKo}$.

$$U_{Cu} - U_{Ko} = S_{CuKo}\Delta T \quad (3.4)$$

ΔT aus (3.4) eingesetzt in (3.2) führt auf den gesuchten Seebeckkoeffizienten S der Probe.

$$S = \frac{U_{Cu}S_{CuKo}}{(U_{Cu} - U_{Ko})} + S_{Cu} \quad (3.5)$$

Nach Gleichung (3.2) und (3.3) gilt für beide Spannungen $U(0)=0$. Experimentell erhält man mit oben beschriebenen Aufbau an einigen Proben jedoch $U_{Cu}(0)=U_{Ko}(0)=U_F \neq 0$. Die als Fehler-spannung bezeichnete Größe U_F variierte dabei von Proben zu Probe und erreicht in einigen Fällen ein Mehrfaches(!) der von der Probe erwarteten Thermospannung. Mit sehr speziellen Annahmen hinsichtlich der Temperaturverläufe und der Inhomogenität des Seebeckkoeffizienten wird in [41] das Zustandekommen dieser Fehlerspannung erklärt.

Dass die Erklärungen der Fehlerspannung des in [41] betrachteten Spezialfalls allgemeingültig ist, soll im Folgenden gezeigt werden. Ihr Einfluss auf das Resultat der Seebeckmessung wird betrachtet.

Misst man Seebeckkoeffizienten an Schichten auf Substraten mit niedriger Wärmeleitfähigkeit und geringer Wärmekapazität, wie beispielsweise das verwendete Kapton, so ist besonders bei kleinen Referenztemperaturen T_0 (um 100K) ein Einfluss der Umgebungsstrahlung anzunehmen, der sich in einer Temperaturerhöhung in der Mitte der Probe ausdrücken sollte. Folglich sind die Terme SDT in den Formeln (3.2) bzw (3.3) nicht ganz korrekt. Sie beschreiben einen gemittelten (linearen) Temperaturverlauf mit einem konstanten Seebeckkoeffizienten. Die Beschreibung des nichtlinearen Temperaturverlaufs erfordert das Ersetzen des Faktors DT durch Integration längs des elektrischen Pfades in der Probe. Mehr noch; wenn der Seebeckkoeffizient inhomogen ist; hat man ebenfalls ortsabhängige Seebeckkoeffizienten zu berücksichtigen. Beides führt, betrachtet in einer Dimension (in Richtung des elektrischen Potentialgradienten), auf Gleichung (3.6):

$$U_M = \int_{x_1}^{x_2} S(x) \left[\frac{d}{dx} T(x) \right] dx - S_M \Delta T \quad (3.6)$$

Worin $M=Cu$ bzw. $M=Ko$ bedeutet und x_1, x_2 die Punkte der Probe kennzeichnen zwischen denen das elektrische Potential durch die Thermoelemente abgegriffen wird.

Dabei ist (3.7) die integrale Darstellung der Formel (3.1) (Definition des Seebeckkoeffizienten).

$$U = \int S(x) \left[\frac{d}{dx} T(x) \right] dx \quad (3.7)$$

Das Temperaturgefälle sei durch eine beliebige im Intervall $[x_1, x_2]$ differenzierbare Funktion $T(x)$ beschrieben. T erfülle die Bedingungen $T(x_1)=T_1$ und $T(x_2)=T_2$. Die Funktion T ist zerlegbar in

$$T(x) = T_{\text{lin}}(x) + \Theta(x) \quad (3.8)$$

mit $T_{\text{lin}}(x) = \vartheta(x - x_1) + T_1$, worin $\vartheta = \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1}$ ist, und Θ eine ansonsten beliebige Funktion.

T_{lin} ist der ideale Verlauf der Temperatur entlang der Probe.

Realistischen Verhältnissen entsprechend sei für die Abhängigkeit des Seebeckkoeffizienten $S(x)$ ebenfalls eine beliebige in $[x_1, x_2]$ differenzierbare Funktion angenommen. Das Integral aus (3.6) kann nun ausgewertet werden und man erhält:

$$U_M = \vartheta \int_{x_1}^{x_2} S(x) dx + \int_{x_1}^{x_2} S(x) \cdot \left[\frac{d}{dx} \Theta(x) \right] dx - S_M \Delta T \quad (3.9)$$

für den ersten Summanden der rechten Seite von (3.9) kann man mit dem Mittelwertsatz der Integralrechnung $S(\xi)\Delta T$ schreiben. Damit stimmt (3.9) bis auf den mittleren Summanden mit den Gleichungen (3.2) und (3.3) formal überein. In der Tat wird unter den Bedingungen $S=\text{const.}$ oder

$\Theta=0$ auch $\int_{x_1}^{x_2} S(x) \left[\frac{d}{dx} \Theta(x) \right] dx = 0$. Dies sind die Bedingungen die stillschweigend in (2.3), (3.3)

vorausgesetzt wurden. Der Zweite Summand stellt somit eine Fehlerspannung U_F dar, die nur bei gleichzeitigem Vorliegen inhomogener Seebeckkoeffizienten und nichtlinearem Temperaturverlauf auftritt. Die Gleichungen(3.2), (3.3) müssen korrigiert werden in (3.10), (3.11):

$$U_{\text{Cu}}(\Delta T) = S(\xi)\Delta T - S_{\text{Cu}}\Delta T + U_F \quad (3.10)$$

$$U_{\text{Ko}}(\Delta T) = S(\xi)\Delta T - S_{\text{Ko}}\Delta T + U_F \quad (3.11)$$

Mit (3.10) und (3.11) gelangt man zu einer der Gleichung (3.5) analogen Formel, wenn $a_{\text{Cu}} = S(\xi) - S_{\text{Cu}}$ bzw. $a_{\text{Ko}} = S(\xi) - S_{\text{Ko}}$ gesetzt werden. Die linearen Regressionen der Messdaten von $U_{\text{Cu}}(\Delta T)$ und $U_{\text{Ko}}(\Delta T)$ ermöglichen die Ermittlung der Größen a_{Cu} und a_{Ko} als Anstiege der Regressionsgeraden.

Man erhält:

$$U_{\text{Cu}} - U_F = a_{\text{Cu}} \Delta T \quad (3.12)$$

$$U_{\text{Ko}} - U_F = a_{\text{Ko}} \Delta T \quad (3.13)$$

$$S(\xi) = \frac{a_{\text{Cu}} S_{\text{CuKo}}}{(a_{\text{Cu}} - a_{\text{Ko}})} + S_{\text{Cu}} \quad (3.14)$$

Die Gleichung (3.14) schließt als Grenzfall Gleichung (3.5) mit ein und ist damit von allgemeiner Gültigkeit im Rahmen der Voraussetzungen für die Funktionen T und S. Experimente [41] weisen die Richtigkeit der Betrachtungen nach.

Es sei noch einmal betont, dass ortsabhängiger Seebeckkoeffizient und gleichzeitig existierender nichtlinearer Temperaturverlauf für das Auftreten der Fehlerspannung vorhanden sein müssen.

3.2.2 Messung der Leitfähigkeit und des Hallkoeffizienten

Fließt ein Strom I einer Konstantstromquelle über die Probenkontakte a,b, kann die Leitfähigkeit durch Messung des Spannungsabfalls über den Kontakten 2; 4 der Probe (Abbildung 3.2) ermittelt werden. Gemäß dem ohmschen Gesetz erhält man die spezifische Leitfähigkeit σ aus $j=\sigma E$ mit der durch Schichtdicke d und lateralen Abmessungen gegebenen Beziehung $j=I/db$ sowie dem Spannungsabfall $U=E \cdot l$. Hierin ist b die Breite der Probenstruktur und l die Länge zwischen den Kontakten n. d ist die Dicke der gesputterten Schichten. Der Messstrom, durch die in dieser Dissertationsschrift vorgestellten Proben, betrug 1 bis 10 mA. Gemessene Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur liegen bei $200 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $1100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

In der Transportmess-Apparatur kann zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten ein im Probenbereich nahezu homogenes Magnetfeld bis zu 1,3 Tesla erzeugt werden. Der Magnetstrom beträgt dabei ca. 15A und wird durch den Spannungsabfall an einem Normalwiderstand von $1\text{m}\Omega$ gemessen. Der Hallkoeffizient ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger und der Stromdichte, der aus dem Gleichgewicht der Lorentzkraft (auf die bewegten Ladungen im Magnetfeld) und der Kraftwirkung des Raumladungsfeldes (durch die Separation auf Grund der Lorentzkraft) resultiert. Die Messungen der Hallspannung an den Kontakten (3,6; Abb.3.2) geht in die Berechnung des Hallkoeffizienten nach der Formel (3.15) ein.

$$\rho_H = \frac{1}{p_H q} = \frac{(+U_H - (-U_H))b}{2IB} \quad (3.15)$$

Die Größe q ist die Elementarladung und p_H die sogenannte Hall-Ladungsträgerdichte. Dabei ist die Ladungsträgerdichte p das Produkt aus p_H , dem Hallfaktor r_H und dem Anisotropiefaktor B_{eff} ($p=p_H \cdot r_H \cdot B_{\text{eff}}$ s. Gleichung (4.32)).

Die beiden Hallspannungen entstehen durch Umkehr der Magnetfeldrichtung. Der Probenstrom stammt aus der zur Leitfähigkeitsmessung erwähnten Quelle und war ebenso groß wie dort.

Durch den im Hallkoeffizienten auftretenden Faktor $p_H \cdot q$, kann die mikroskopische Größe Beweglichkeit μ der Ladungsträger aus den Daten für die Leitfähigkeit mit

$$\mu = \frac{\sigma \cdot \rho_H}{r_H \cdot B_{\text{eff}}} \quad (3.16)$$

separiert werden.

3.2.3 Messungen der Schichtdicke

Da die Probenstromdichte für die Leitfähigkeitsmessung von der Dicke d der Schichten abhängt, ist für eine Berechnung der Werte die Kenntnis von d notwendig. Die Messung der Schichtdicke soll deshalb nach den Messungen der Transporteigenschaften kurz beschrieben werden.

Die Dicken der gesputterten Halbleiterschichten wurden mit einem Tastschnittdickenmessgerät (Profilometer) ME 10 von Carl Zeiss Jena bestimmt. Die Messungen beruhen auf einem mechanisch-induktiven Verfahren. Eine Saphir-Spitze mit einem Krümmungsradius von etwa $2\mu\text{m}$ wird über eine Ätzkante der Halbleiterschicht geführt. Die Auflagekraft der Tastspitze beträgt dabei ca. $5 \cdot 10^{-7}\text{N}$. Die vertikale Bewegung der Spitze ändert die Induktivität einer Spule in einer Messbrücke. Das Signal wird verstärkt und mit einem x,y-Schreiber aufgezeichnet. Höhenunterschiede mit einer Genauigkeit von 10nm sind feststellbar .

3.3 Bemerkungen zur Wärmeleitfähigkeit der Schichten

Sollte man, ausgehend von der Definition der thermoelektrischen Effektivität $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$, die

thermische Leitfähigkeit κ thermoelektrischer Halbleiterschichten ebenfalls optimieren?

Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit dünner Schichten auf Substraten gibt es Methoden auf der Basis der Thermodiffusivität bzw. der Ausbreitung thermischer Wellen (z.B. 3ω -Methode [43] oder Methoden der Messung im stationärem Zustand [42]). Die experimentellen Ausführungen dieser Methoden sind entweder erprobt aber an spezielle Substrate gebunden, wie in [42] oder mit technologischen Schwierigkeiten behaftet. So erfordern Thermodiffusivitätsmessungen nach [43] das Aufbringen von Isolatorschichten auf das Halbleitermaterial und darüber noch einmal eine Metallschicht als Erzeuger der thermischen Wellen. Die Präparation der benötigten Strukturen (meist im Bereich einiger bis zu einigen zehn Mikrometer lateraler Ausdehnung) ist relativ aufwendig und erreicht bzw. überschreitet die Grenzen der derzeitigen Möglichkeiten der fotolithografischen Technik am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle. Zur Zeit des Verfassens dieser Schrift ist ein 3ω -Verfahren zur Messung der thermischen Leitfähigkeiten in mehrlagigen Schichten (Multilayer) im Aufbau . Ein erstes Ergebniss der Messungen mit diesem Verfahren ist die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit des Substratmaterials 135 μm Kaptonfolie zu $0,3\text{W/K}\cdot\text{m}$ [20] (Herstellerangabe $0,16\text{W/K}\cdot\text{m}$). Der Aufbau war, auf Grund der präparativen Schwierigkeiten, noch nicht so weit fortgeschritten, als dass er eine Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten der Schichten erlaubt hätte.

Wird die Frage nach der gesamten thermoelektrischen Effektivität eines dünnschichtbasierten thermoelektrischen Bauteils gestellt, so muss das Substrat in die Wärmeleitfähigkeitsbetrachtung einbezogen werden. Unter Vernachlässigung der radiativen Verlustanteile (gerechtfertigt für kleine Temperaturdifferenzen) hat man für das System Schicht-Substrat eine Parallelschaltung der Wärmewiderstände zu betrachten. Die Wärmeleitfähigkeit des Bauteils ergibt sich aus der Summe der Wärmeleitfähigkeiten von Schicht und Substrat zu

$$K_3 = K_1 + K_2 . \quad (3.17)$$

Die im Kapitel 6 gezeigte Rechnung zur Optimierung der geometrischen Gestalt eines thermoelektrischen Dünnschichtgenerators macht es notwendig eine „effektive spezifische Wärmeleitfähigkeit“ der Halbleiterschicht einzuführen um die Geometrie- und Materialparameter zu trennen und ist zudem aus Übersichtlichkeitsgründen vorteilhaft.

Mit „effektiver spezifischer Wärmeleitfähigkeit“ sei die spezifische Wärmeleitfähigkeit bezeichnet die eine Schicht 1 der Dicke d_1 haben müsste, wenn sie gleich einer spezifischen Wärmeleitfähigkeit von Schicht 1 und Schicht 2 usw. sein soll.

Für die spezifischen Wärmeleitfähigkeiten κ kann mit $K_i = \kappa_i \cdot d_i \frac{b}{l}$, worin d_i, b, l Dicke, Breite

und Länge von Substrat und Schicht sind. Die Indizes bedeuten: $i=1$ - Schicht, $i=2$ - Substrat, $i=3$ - „effektiv“ Schicht. Damit ist die „effektive spezifische Wärmeleitfähigkeit“

$$\kappa_3 = \kappa_1 + \kappa_2 \frac{d_2}{d_1}, \quad (3.18)$$

was bei realistischen Annahmen einer Schichtdicke $d_1=2\mu\text{m}$ und einer Substratdicke $d_2=85\mu\text{m}$, sowie $\kappa_1 \approx 1\text{W/K}\cdot\text{m}$, $\kappa_2 \approx 0,3\text{W/K}\cdot\text{m}$ zu einer spezifische Wärmeleitfähigkeit $\kappa_3=13,8\text{W/K}\cdot\text{m}$ von Halbleiter inklusive Substrat führt. Da κ_1 linear in Formel (3.18) vertreten ist bleibt der Wert von etwa 13 bis 14 $\text{W/K}\cdot\text{m}$ für fiktives $0,5 < \kappa_1 < 1,5$. Für das einkristallinen Massivmaterial ist κ recht gut bekannt ($\kappa=1,3\text{W/K}\cdot\text{m}$ [21]). Aufgrund der nachträglichen Untersuchung der Leistungsfähigkeit der Versuchsmuster wird $\kappa_1 \approx 1\text{W/K}\cdot\text{m}$ auch für die polykristallinen Schichten bestätigt. Da das Substrat einen mehrfachen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit leistet, werden die Schichten bezüglich ihrer thermoelektrischen Eignung nicht durch die thermoelektrische Effektivität $Z=S^2\sigma/\kappa$, sondern durch den sogenannte power facto $S^2\sigma$ bewertet. Eine Steigerung der power factors auf das Doppelte wäre für Z ausschlaggebender als die Schwankungen von κ_1 selbst in den Grenzen des obigen fiktiven Intervalls. (Wenn Z in Berechnungen dennoch benötigt wird, wird hier vorausgesetzt, dass die durch Sputtern erzeugten Schichten alle die gleiche spezifische Wärmeleitfähigkeit haben. Diese Wärmeleitfähigkeit sei etwa die des Einkristalls $\kappa_1 \approx 1\text{W/K}\cdot\text{m}$.)

4 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel erfolgt zunächst die Beschreibung des Materials hinsichtlich des kristallinen Aufbaus und der chemischen Bindungsverhältnisse. Existenzgebiete im Phasendiagramm und die Herkunft der Ladungsträger stehen in wechselseitiger Abhängigkeit zur Struktur des Kristalls und den Bindungsverhältnissen und werden ebenfalls hier dargestellt.

Die zunächst materialunabhängige Phänomenologie der gemessenen Transportgrößen wird zusammengefasst.

Dem Ziel der Arbeit folgend, die thermoelektrischen Schichteigenschaften denen der Einkristalle anzugleichen, müssen die Transportgrößen in mikroskopischen Zusammenhängen erklärt werden, was die Kenntnis der Bandstruktur erfordert. Für die einkristallinen p-leitenden Halbleiter der $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Mischkristalle für $x=0..1$ gelang es u.a. STORDEUR [3] unter Verwendung des Bandstrukturmodells nach J. R. DRABBLE und R. WOLFE, zitiert in [3], effektive Massen und Relaxationszeiten zu ermitteln.

Basierend auf dem DRABBLE-WOLFE-Modell werden die Beziehungen der Tensorkoordinaten für Leitfähigkeiten, Seebeckkoeffizienten und Hallkoeffizienten untereinander und die Zusammenhänge mit mikroskopischen Modellparametern unter Verweis auf die Literatur dargestellt.

4.1 Beschreibung der $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Kristallstruktur

Die Halbleiter aus den Elementen der V und VI Hauptgruppe mit den schwereren Elementen Bi, Sb; Te, weisen in den Verbindungen Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 sowie den Mischkristallen der Zusammensetzung $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ eine trigonale Kristallsymmetrie auf. Bezüglich der Anordnung der Atome sind alle Mischkristalle (im weiteren Sinne, mit $0 \leq x \leq 1$) isomorph. Die Bindungslängen unterscheiden sich nur wenig voneinander (ca. 0,1..0,2Å) [17].

Die räumliche Anordnung wird besonders anschaulich in einer hexagonalen Elementarzelle. In Abbildung 4.1 dargestellt ist die hexagonale Elementarzelle von Bi_2Te_3 .

Die wichtigsten Symmetrieelemente sind eine dreizählige Drehinversionsachse (c-Achse), drei zweizählige Achsen parallel zu den Flächendiagonalen der hexagonalen Grundfläche, drei Spiegelebenen, winkelhalbierend zu den zweizähligen Drehachsen. Die Punktgruppe bestimmt sich zu $R(-3)m$ (D_{3d}^5). Die primitive Elementarzelle ist romboedrisch und enthält fünf Atome gemäß der chemischen Summenformel Bi_2Te_3 .

Die dargestellte Schichtfolge aus fünf Atomlagen $\text{Te}^1\text{-Bi(Sb)-Te}^2\text{-Bi(Sb)-Te}^1$ mit den angegebenen Bindungsverhältnissen lässt sich wie folgt erklären (nach DRABBLE, GOODMAN in [4]):

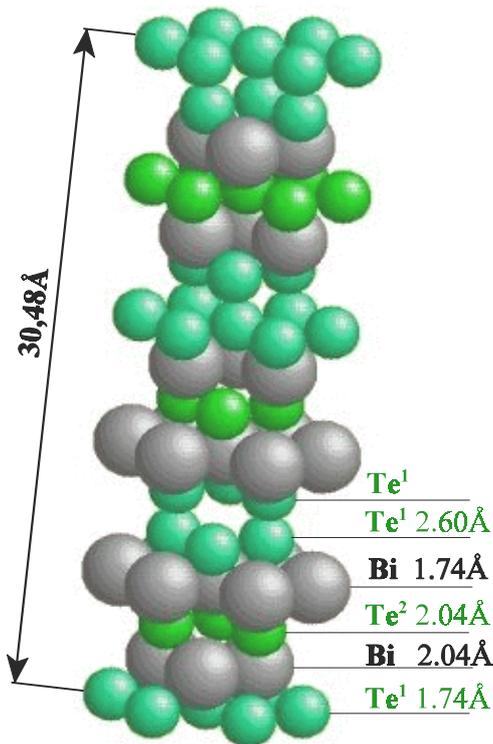


Abbildung 4.1 Hexagonale Elementarzelle von Bi_2Te_3 . Die Abstände der sechs Atomebenen wiederholen sich innerhalb der Gesamtzellenhöhe drei mal in dieser Abfolge.

sich dort ausbildende δ -Phase kann man die $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Mischkristalle als ein pseudobinäres System mit lückenloser Mischbarkeit auffassen. Die Breite der δ -Phase variiert abhängig von der Temperatur bei Bi_2Te_3 bis zu ca. 0,45at% und bis zu ca. 0,3at% bei Sb_2Te_3 [17]. Die Abweichung der Zusammensetzung von der Stöchiometrie am maximalen Schmelzpunkt ist bei Sb_2Te_3 mit 0,4at% wesentlich größer als bei Bi_2Te_3 mit 0,065at%.

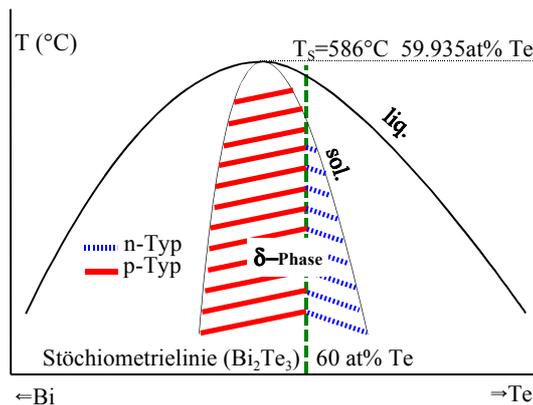


Abbildung 4.2 Schematische Darstellung eines Ausschnitts aus dem Phasendiagramm einer Bi-Te-Schmelze in der Umgebung der stöchiometrischen Zusammensetzung Bi_2Te_3 . Der kongruente Schmelzpunkt T_S liegt nicht auf der Stöchiometrielinie!

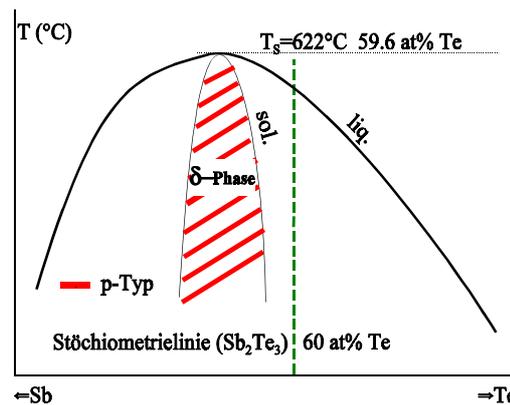


Abbildung 4.3 Schematische Darstellung eines Ausschnitts aus dem Phasendiagramm einer Sb-Te-Schmelze analog Abbildung 4.2.

Zahlenangaben für Abb. 4.2 und 4.3 aus [17]

Stellvertretend für die Mischkristalle $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ sind in den Abbildungen 4.2 und 4.3 das tellurreiche Gebiet des reinen Bi_2Te_3 und des Sb_2Te_3 dargestellt. Beachtenswert ist, dass das Homogenitätsgebiet der δ -Phase bei Bi_2Te_3 die Stöchiometrielinie einschließt, während es für Sb_2Te_3 stets auf der zum Antimon gewandten Seite der Stöchiometrielinie liegt.

4.1.1 Herkunft der Ladungsträger

Der intrinsische Halbleiter wird nur in stöchiometrischer Zusammensetzung gebildet. Bewegt sich die Zusammensetzung innerhalb der homogenen δ -Phase, kommt es zu natürlichen Antistrukturbesetzungen. Diese führen zu einer fehlordnungsbedingten Ladungsträgerkonzentration (DRABBLE, GOODMAN in [3],[4]). Welche Umbesetzungen zu welchem Leitungstyp führen ist in Tabelle 4.1 veranschaulicht. Beispielsweise erzeugt ein mit Bismut fehlbesetzter Te^2 -Gitterplatz ein Defektelektron. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, aus den Ladungstransporteigenschaften die Tellurkonzentration zu berechnen [51]. Nach Abbildung 4.2 ist es in Bi_2Te_3 möglich, den Telluranteil in der Schmelze so groß zu wählen, dass die Löcherkonzentration, entstanden durch die Bi- Te^2 -Fehlbesetzung, abgebaut werden kann. Das intrinsische Material zeigt Trägerdichten um 10^{18}cm^{-3} . Im Falle von Sb-Te-Material ist es unmöglich, einen Halbleiter vom n-Typ ohne Dotierung mit stofffremden Atomen zu erhalten.

Fehlordnung in Bi_2Te_3	Fehlordnung in Sb_2Te_3	Gitterplatz	Leitungstyp
Pb(+)		Te^1	+
$\text{Te}(-)$	Pb(+)	Bi(Sb)	-
Bi(+), Pb(+), J(-)	Sb(+), J(-)	Te^2	+
		Bi(Sb)	-
		Te^1	+

Tabelle 4.1 Antistrukturbesetzung und Auswirkung auf den Leitungstyp in Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 , für stoffeigene Zusätze normale Schrift; für Fremdzusätze graue Schrift. (+) = Akzeptorwirkung (-) = Donatorwirkung.

Die Spalte Gitterplatz beinhaltet eine komplette fünfzügige Folge der atomaren Ebenen der Elementarzelle (vgl. Abb 4.1).

In der Tabelle 4.1 sind die stoffeigenen Atome in Normalschrift aufgeführt welche in der Antistruktur als Donatoren oder Akzeptoren wirken. Dies ist mit entsprechenden eingeklammerten Symbolen markiert. Es lassen sich auch Fremdatome (graue Schrift) als Trägerlieferanten dotieren, jedoch ist das Einbringen z.B. von Blei oder Halogeniden (in Tab. 4.1 vertreten durch Jod) mit anderen Mechanismen der Trägerbereitstellung verbunden (Kompensation und nicht Fehlstellenabbau).

4.2 Phänomenologische Theorie

Im homogenen Material gilt, die Anisotropie berücksichtigend, für die Stromdichte

$$\vec{j} = \overline{\overline{\sigma}}(\vec{B})\vec{E} - \overline{\overline{\Theta}}(\vec{B})\nabla T \quad (4.1)$$

Durch linksseitige Multiplikation von (4.1) mit $\overline{\overline{\sigma}}^{-1}$ und Umstellen nach \vec{E} erhält man die Gleichung

$$\vec{E} = \overline{\overline{\rho}}(\vec{B})\vec{j} + \overline{\overline{S}}(\vec{B})\nabla T \quad (4.2)$$

$$\text{mit } \overline{\overline{\rho}} = \overline{\overline{\sigma}}^{-1} \quad \text{und} \quad \overline{\overline{\sigma}}^{-1} \cdot \overline{\overline{\Theta}} = \overline{\overline{S}}$$

Die Symbole bedeuten:

$\overline{\overline{\sigma}}$ Tensor der elektrischen Leitfähigkeit

$\overline{\overline{\rho}}$ Tensor des elektrischen Widerstandes

\vec{E} der Vektor der elektrischen Feldstärke

$\overline{\overline{\Theta}}$ Thermodiffusionstensor

\vec{B} Vektor der magnetischen Flussdichte

∇T Temperaturgradient

Ist das Magnetfeld schwach, d.h. gilt $\omega_c \tau < 1$ (ω_c -Zyklotronfrequenz, τ - mittlere freie Flugzeit der Ladungsträger) kann man die von der magnetischen Flussdichte abhängigen Tensoren in eine Reihe entwickeln. Dies ergibt unter Benutzung der Koordinatenschreibweise (Einsteinsche Summenkonvention) für den Fall $\nabla T = 0$:

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} B_k E_j \quad (4.3)$$

$$E_i = \rho_{ij} j_j - \rho_{ijk} B_k j_j \quad (4.4)$$

und für den Fall $\vec{j} = 0$ (keine „aufgeprägte“ Stromdichte) ohne Magnetfeld

$$j_i = -\Theta_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} T \quad (4.5)$$

$$E_i = S_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} T \quad (4.6)$$

Die Reihen für den Leitfähigkeits- bzw Widerstandstensor wurde nach dem linearen Glied, die des Thermodiffusions- bzw. Seebecktensors nach dem Glied 0-ter Ordnung abgebrochen. Dies

entspricht den gemessenen Größen unter den Messbedingungen $\vec{B} = 0$ für die Leitfähigkeiten bzw. $\vec{j} = 0$ für den Seebeckkoeffizienten.

Die gemessenen Größen sind

Leitfähigkeit σ_{ij} ,

Hallkoeffizient ρ_{ijk} ,

Seebeckkoeffizient S_{ij} .

Das ONSAGERSCHE Reziprozitätstheorem führt zu den Relationen:

$$\vec{\sigma}(\vec{B}) = \vec{\sigma}^T(-\vec{B}) \text{ und } \vec{\rho}(\vec{B}) = \vec{\rho}^T(-\vec{B}).$$

Um weitere Beziehungen der Tensorkoordinaten zu ermitteln nutzen DRABBLE und WOLFE (z.B. in STORDEUR [3], LANGHAMMER[16]) die Kristallsymmetrie. Dabei wird ein kartesisches Kristallkoordinatensystem (x_1, x_2, x_3) verwendet, bei dem die Koordinate x_3 mit der c-Achse und die x_1 -Koordinate mit einer der a-Achsen der hexagonalen Elementarzelle zusammenfällt. Man gelangt so zu folgenden unabhängigen Koeffizienten:

$$\rho_{11}, \rho_{33}$$

$$\rho_{123}, \rho_{312}$$

$$S_{11}, S_{33}.$$

Weiterhin sind von Null verschieden und von den vorher genannten Koeffizienten abhängig:

$$\rho_{22} = \rho_{11}$$

$$\rho_{231} = \rho_{321} \quad \rho_{ijk} = -\rho_{jki}$$

$$S_{22} = S_{11}.$$

Für theoretische Berechnungen sind die Koordinaten des Leitfähigkeits- und Thermodiffusionstensors direkter zugänglich, so dass die oben genannten Koeffizienten mit (4.3) bis (4.6) ausgedrückt werden können als

$$\rho_{11} = \frac{1}{\sigma_{11}} \quad (\vec{j} \perp \vec{c}) \quad (4.7)$$

$$\rho_{33} = \frac{1}{\sigma_{33}} \quad (\vec{j} \parallel \vec{c}) \quad (4.8)$$

$$\rho_{123} = \frac{\sigma_{123}}{\sigma_{11}^2} \quad (\vec{j} \perp \vec{c} \parallel \vec{B}) \quad (4.9)$$

$$\rho_{321} = \frac{\sigma_{321}}{\sigma_{11}\sigma_{33}} \quad (\vec{j} \perp \vec{c} \perp \vec{B}) \quad (4.10)$$

$$S_{11} = \frac{\Theta_{11}}{\sigma_{11}} \quad (\nabla T \perp \vec{c}) \quad (4.11)$$

$$S_{33} = \frac{\Theta_{33}}{\sigma_{33}} \quad (\nabla T \parallel \vec{c}) \quad (4.12).$$

Zur Kennzeichnung der Richtungsabhängigkeit der Koeffizienten im Kristallkoordinatensystem sind die relativen Lagen von Stromdichtevektor, c-Achse, \vec{B} und ∇T für die entsprechenden Messgrößen angegeben.

Im Falle einer Schicht deren Kristallite alle mit der c-Achse senkrecht auf dem Substrat stehen, misst man ρ_{11} , ρ_{123} , S_{11} . Insoweit ist die Phänomenologie mit dem speziellen Material über die Kristallsymmetrie verknüpft.

4.3 Bandstrukturmodell

Der Weg zur Bestimmung der Bandstrukturparameter des 6 Tal-1 Band-Modells nach DRABBLE und WOLFE für die Mischkristallreihe $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ wird detailliert z.B. in [16] dargestellt und soll daher nur in stark gekürzter Form prinzipiell wiedergegeben werden.

Innerhalb der 1.Brillouinzone befinden sich nach den Modellvorstellungen sechs ellipsoide Fermiflächen. Gemäß der dreizähligen Drehinversionsachse sind diese symmetrisch um den Γ -Punkt angeordnet, wobei sich drei oberhalb und drei unterhalb der Ebene befinden, die durch den Vektor der Drehinversionsachse als Normalenvektor und dem Inversionspunkt eindeutig bestimmt ist. Der Nullpunkt der Ellipsoidkoordinaten liegt jeweils auf einer der drei Spiegelebenen. Die k_y -Achse (k_2) jedes Ellipsoidkoordinatensystems liegt in der jeweiligen Spiegelebene und ist gegenüber der hexagonalen Grundfläche der Brillouinzone um den Winkel θ geneigt. Die Dispersionsbeziehung lautet im Hauptachsensystem eines Ellipsoides:

$$\gamma(E) = E + \gamma_1 E^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(a_{11}^H k_1^2 + a_{22}^H k_2^2 + a_{33}^H k_3^2 \right) \quad (4.13)$$

worin $\gamma_1 = \frac{\beta}{k_B T}$ die Nichtparabolizität der Dispersion beschreibt. β ist ein dimensionsloser

Parameter ($\beta=0$ für parabolisches Band). Für die effektiven Massen gilt nur bei $E=0$ (an der Bandkante) $m_{ij}^{-1} = m_0^{-1} a_{ij}^H$. Die effektiven Hauptachsenmassen berechnen sich zu

$$m_{ij}(E) = m_{ij}(0) \left(\frac{d\gamma}{dE} \right). \quad (4.14)$$

Die effektiven Bandkantenmassen im Kristallkoordinatensystem ergeben sich nach einer Hauptachsentransformation zu:

$$\begin{aligned} m_{\perp} &= 2m_0 \left(a_{11}^H + a_{22}^H \cos^2 \theta + a_{33}^H \sin^2 \theta \right) \\ m_{\parallel} &= m_0 \left(a_{22}^H \sin^2 \theta + a_{33}^H \cos^2 \theta \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

4.3.1 Berechnung der Bandstrukturparameter mit Hilfe der Relaxationszeitnäherung

Durch Lösung der BOLTZMANN'SCHEN Transportgleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}_{\text{streu}} + \frac{\partial f}{\partial t}_{\text{feld}} \quad (4.16)$$

mit dem üblichen Relaxationszeitansatz für den Streuterm und einem linearen Ansatz für die Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion der freien Ladungsträger (4.17)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Streu}} = \frac{f - f_0}{\tau} \quad (4.17)$$

gelangt man zunächst zu einer allgemeinen Beschreibung von f .

$$f = f_0 + \vec{k} \cdot \vec{L} \frac{\partial f}{\partial E} e^{-i\omega t} \quad (4.18)$$

\vec{L} enthält dabei alle äußeren Felder und Gradienten. Die Kenntnis von f ermöglicht die Darstellung der Stromdichte (q-Elementarladung)

$$\vec{j} = \frac{2q}{(2\pi)^3} \int_{\vec{k}} \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (4.19)$$

und damit der dynamischen frequenzabhängigen Leitfähigkeit $\overline{\overline{\sigma}}(\omega)$ aus $\vec{j} = \overline{\overline{\sigma}} \cdot \vec{E}$ (s. auch Gleichung (4.1)). Dazu ist es notwendig die Integration in (4.19) über den Impulsraum in eine Integration über die Energie umzuwandeln. Dies geschieht mit der Dispersionsbeziehung (4.13) Die Relaxationszeit in (4.17) wird nach [3] durch einen Tensor der komplexen frequenzabhängigen Relaxation ersetzt. Dieser hat die Gestalt

$$\tau_{ij}^* = \frac{\tau_{ij}}{1 - i\omega\tau_{ij}}. \quad (4.20)$$

Man stellt den Tensor durch ein Produkt energieunabhängiger Koordinaten τ_{0ij} und von den Streuprozessen abhängigen Skalaren aus der Dispersionsrelation dar.

Der Relaxationszeittensor gewinnt so die Form

$$\overline{\overline{\tau}}(E) = \tau_{0ij} \gamma^r(E) \left(\frac{d\gamma}{dE}\right)^{-1}. \quad (4.21)$$

r ist eine ganze Zahl, die die Art des Streumechanismus angibt und Streuexponent genannt wird. Es gilt: $r=1$ für Streuung an akustischen Phononen, $r=1$ für Streuung an polar-optischen Phononen oberhalb der DEBYE-Temperatur, $r=3$ für Streuung an ionisierten Störstellen.

Der Lösungstensor der Boltzmannschen Transportgleichung ist nach ZAWADSKI [18]

$$G_{ij}^* = \frac{\mu_{ij}^* + \delta_{ijk} |\mu^*| \mu_{ik}^{-1} B_l + |\mu^*| B_i B_j}{1 + |\mu^*| \mu_{ik}^{-1} B_k B_l}, \quad (4.22)$$

die komplexe dynamische Leitfähigkeit

$$\overline{\overline{\sigma}}^* = qp \frac{\langle G_{ij}^* \rangle}{\langle 1 \rangle}, \quad (4.23)$$

und die komplexen mikroskopischen Beweglichkeiten

$$\mu_{ij}^*(E, \omega) = qm_{ik}^{-1}(E) \tau_{kj}^*(E, \omega). \quad (4.24)$$

Darin bedeuten die spitzen Klammern eine Operation (Energieintegration) nach folgendem Muster:

$$\langle A(E) \rangle = \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) A(E) \gamma^{\frac{2}{3}}(E) dE \quad (4.25)$$

Die Ermittlung der dynamischen Leitfähigkeit kann so für jedes der sechs Energietäler erfolgen. Nach der Transformation ins Kristallachsensystem ergibt sich die Gesamtleitfähigkeit für die unabhängigen Kristallorientierungen summarisch aus den einzelnen Beiträgen der Täler (Gesamtträgerdichte $p = 6 \cdot$ Trägerdichte der Täler).

Ausgehend von den Gleichungen (4.23) und (4.24) gelangt man im Falle $B \neq 0$, $\omega = 0$ zu den Transporteigenschaften Gleichfeldleitfähigkeit

$$\sigma_{ij}(\omega = 0) = qp \frac{\langle \mu_{ij} \rangle}{\langle 1 \rangle} \quad (4.26)$$

und Gleichfeldhallleitfähigkeit

$$\sigma_{ijk} = qp \partial_{ijl} \frac{\langle \det(\mu) \mu_{kl}^{-1} \rangle}{\langle 1 \rangle}. \quad (4.27)$$

Mit den Gleichungen (4.9), (4.10) können daraus die Hallkoeffizienten berechnet werden. Der Thermodiffusionstensor ist nach [18] ebenfalls durch den Lösungstensor der BOLTZMANN'SCHEN Transportgleichung ausdrückbar:

$$\Theta_{ij}(B) = k_B p \frac{\langle (z - \eta) G_{ij} \rangle}{\langle 1 \rangle} \quad (4.28)$$

Die Einführung der verallgemeinerten Fermiintegrale (ZAWADSKI [18]),

$${}^n L_k^m(\eta, \beta) = \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial z} \right) z^n (1 + 2\beta z)^k (z + \beta z^2)^m dz \quad (4.29)$$

mit den reduzierten Energien $z = \frac{E}{k_B T}$, $\eta = \frac{E_F}{k_B T}$, die für $\beta = 0$ in die bekannten Fermiintegrale

übergehen, ermöglicht eine übersichtliche Darstellung des Gleichungssystems zur Bestimmung der Bandmodellparameter a_{ij}^H (LANGHAMMER [16]) im 1-Band 6-Tal-Modell mit reiner Streuung an akustischen Phononen ($r = -1$).

Alle gemessenen Größen können mit diesen Ergebnissen unter Verwendung der mikroskopischen Parameter wie folgt geschrieben werden.

aus (4.11) und (4.28) folgt für den Seebeckkoeffizienten ($\nabla T \perp \vec{c}$):

$$S_{11} = \frac{k_B}{e} \left(\frac{{}^1L_{-2}^1}{{}^0L_{-2}^1} - \eta \right) \quad (4.30)$$

Die Leitfähigkeit ($\vec{j} \perp \vec{c}$) ergibt sich zu

$$\sigma_{11} = \frac{q^2 p \tau_0^{ac}}{2\sqrt{k_B T}} \left(a_{11}^H + a_{22}^H \cos^2(\vartheta) + a_{33}^H \sin^2(\vartheta) \right) \frac{{}^0L_{-1}^{\frac{3}{2}} {}^0L_{-2}^1}{{}^0L_0^{\frac{3}{2}}} \quad (4.31)$$

und der Hallkoeffizient zu

$$\rho_{123} = \frac{r_H}{qp} \frac{4a_{11}^H (a_{22}^H \cos^2(\vartheta) + a_{33}^H \sin^2(\vartheta))}{{}^0L_{-1}^{\frac{3}{2}} (a_{11}^H + a_{22}^H \cos^2(\vartheta) + a_{33}^H \sin^2(\vartheta))^2} = \frac{r_H}{qp} B_{123} \quad (4.32)$$

mit

$$r_H = \frac{{}^0L_0^{\frac{3}{2}} {}^0L_{-4}^{\frac{1}{2}}}{{}^0L_{-2}^1} \quad (4.33)$$

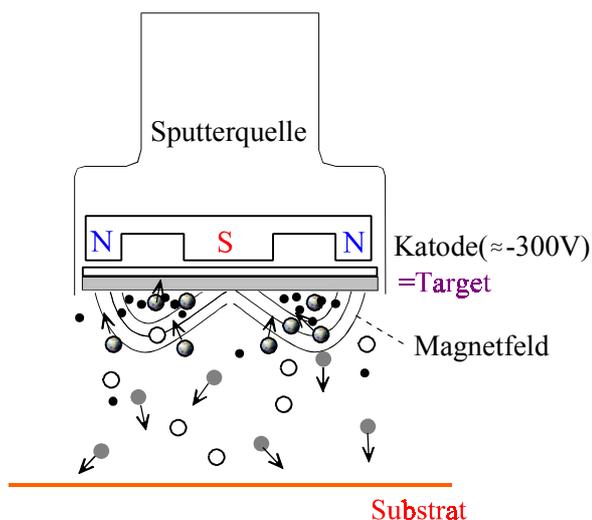
r_H ist der Hallfaktor, der von der Art der Streuung und der Nichtparabolizität abhängt. Der andere in (4.32) nur von den Parametern der Dispersionsbeziehung abhängige Term ist der sogenannte Hallstrukturfaktor oder Anisotropiefaktor B_{123} . ϑ ist der Neigungswinkel der Hauptachsen der Energieellipse gegen die k_x, k_y -Ebene des reziproken Kristallkoordinatensystems.

4.4 Der Sputterprozess und die Schichtbildung

4.4.1 Sputtern

Sputterverfahren sind wegen ihres breiten Einsatzfeldes und dem vergleichsweise geringen technischen und finanziellen Aufwand sehr verbreitet. Prinzipielle Darstellungen zum Sputterprozess findet man z. B. in FREY, KIENEL [23].

Beim hier angewendeten Gleichstrom-Magnetron-Sputtern (Abbildung 4.4) dient eine selbständige Glimmenladung im anormalen Bereich (nach der vollständigen Ausbildung des Glimmsaumes um



- Targetpartikel
- neutrale Gasteilchen
- ionisierte Gasteilchen
- Elektronen

Abbildung 4.4 Prinzip des Magnetronsputterns. Hinter der Katode aus dem zu deponierenden Material befindet sich ein Magnet der in etwa das skizzierte Feld erzeugt. Die Stromzuführungen sind nicht eingezeichnet.

Gasdruck zu senken. Es entsteht die höchste Plasmadichte in der Umgebung der Katode. Ein Vorteil davon ist die geringere Belastung des Substrates mit Elektronenbeschuss. Die Anode wird von der Außenwand der Sputterquelle gebildet und liegt auf dem Massepotential des Rezipienten. Da das Substrat vor der Beschichtung nichtleitend ist, kann es von außen nicht auf beliebiges Potential gesetzt werden. Es wird das sich selbst einstellende Potential im Plasma „schwebender“ Körper annehmen (floating potential). Dieses Potential ist auf Grund der höheren Elektronenbeweglichkeit im Plasma immer negativ und begünstigt eventuelle Resputtereffekte durch positiv geladene Teilchen in der Nähe des Substrates. Die Ionisation des Sputtergases, hauptsächlich im Bereich des Magnetfeldes, reduziert diesen Effekt durch die geringere Plasmadichte am Substrat.

die Katode mit annähernder Proportionalität zwischen Spannung und Strom) der Ionisierung von Edelgasatomen. Diese werden im Katodenfall der Gasentladung in Richtung Katode beschleunigt und erodieren dort Teilchen des Katodenmaterials (Katodenerstäubung) durch einen Stosskaskadenprozess. Gleichzeitig liefern sie durch Sekundärelektronenemission den Nachschub an Elektronen zur Aufrechterhaltung der Gasentladung. Zur Verringerung der Implantation von Gasatomen im deponierten Schichtmaterial und zur Erhöhung des Verhältnisses von eingespeister Leistung zu Beschichtungsrate befindet sich ein Magnetfeld vor der Katode. Den Elektronen begegnen so auf ihren Bahnen im Magnetfeld mehr Gasteilchen pro Volumeneinheit und können demzufolge mehr Gasatome ionisieren. Dadurch ist es möglich, den für die Entladung nötigen

4.4.2 Schichtbildungsprozesse

Kristalline Festkörper wachsen aus der flüssigen oder gasförmigen Phase durch Keimbildung. Diese Keimbildung kann durch statistische Schwankungen beispielsweise der Dichte und Energie hervorgerufen werden (homogen), wobei die gebildeten Keime meist metastabile Zustände darstellen und wieder zerfallen statt zu wachsen. Heterogene Keimbildungen durch Verunreinigungen oder Grenzflächen sind dagegen stabiler und wachsen in der Regel weiter. Ob ein Keim weiter wächst, hängt vom Verlauf der Funktion seiner freien Enthalpie ab, wenn sich das System während des Kristallisationsprozesses im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d.h. der Keim unendlich langsam wächst. Betrachtungen zur Kristallisation im thermodynamischen Gleichgewicht findet man beispielsweise in [24].

Das Sputtern mit moderaten bis hohen Wachstumsraten (1 nm/s bis zu einigen hundert nm/s) ist jedoch ein Nichtgleichgewichtsprozess. Es liegt ein schnelles Wachstum vor, bei dem der stationäre Fall, Depositionsrate gleich Desorptionsrate, nicht eintritt.

Nur mit kinetischen Betrachtungen können derartige Prozesse erfasst werden. Auf der Oberfläche des Substrate können drei Vorgänge nach der Ankunft eines Teilchens aus der Dampfphase stattfinden [25]:

- 1) Die Deposition (im weiteren Sinne auch die Adsorption und kurz darauf folgende Desorption),
- 2) die Diffusion durch „Springen“ des Teilchens auf der Oberfläche,
- 3) und die Agglomeration mit anderen Teilchen.

Die Rate der auftreffenden Teilchen sei R und hänge nicht von der Zeit t ab. Nach der Deposition kann ein Teilchen die Substratoberfläche sofort wieder verlassen. Es kann auf der Oberfläche verbleiben und solange diffundieren, bis es auf ein zweites Teilchen trifft mit dem es sich verbinden kann (Agglomeration). Das Teilchen kann sich an einen Kink, eine Stufe, Terrasse anlagern oder aber nach einer gewissen Verweildauer die Oberfläche wieder verlassen.

Damit ein adsorbiertes Teilchen das Substrat verlassen kann, muss es Aktivierungsenergie E_A für die Desorption mitbringen. Die Rate der desorbierten Teilchen R_{des} steigt mit der Dichte $n(t)$ der auf der Oberfläche befindlichen (monomeren) Adatome und der Substrattemperatur T_s . Es gilt für die Desorptionsrate:

$$R_{\text{des}}(t) = n(t)v_A e^{-\frac{E_A}{k_B T_s}} = \frac{n(t)}{\tau_A} \quad (4.34)$$

worin k_B die Boltzmannkonstante, v_A eine Schwingungsfrequenz von der Größe der Debyefrequenz und τ_A die mittlere Verweildauer eines Adatoms ohne weitere Reaktionen auf der Oberfläche darstellt. Bei hohen Substrattemperaturen, also kleiner mittlerer Verweildauer, ist es möglich, dass die Rate der desorbierten Teilchen gleich der Rate der auftreffenden Teilchen ist. Das Verhältnis vom Depositionsrate zur Gleichgewichtsdesorptionsrate (Desorptionsrate die im Gleichgewichtsfalle aufträte) bestimmt die sogenannte Übersättigung Y . Die Übersättigung ist ein

wichtiger Parameter zur Klassifizierung der Wachstumsbedingungen bei Phasenübergängen 1. Ordnung. Es ist:

$$Y = \frac{R}{R_{\text{des}}^{\text{Eq.}}} = \frac{R\tau_{\Lambda}}{n(t)} \quad (4.35)$$

Auch die gewonnene Energie pro Atom $\Delta\mu$ lässt sich mit der Übersättigung ausdrücken:

$$\Delta\mu = k_B T \cdot \ln(Y) \quad (4.36)$$

Daher ist es evident, dass unter anderem Substrattemperatur, Beschaffenheit der Substratoberfläche und Beschichtungsrate einen entscheidenden Einfluß auf das Wachstum der Schichten haben. Setzt die Kristallisation an vielen Stellen gleichzeitig ein und ist der Wachstumsprozess, dank hoher Übersättigung, schnell, so wachsen viele kleine Kristallite ohne Textur. Große Kristallite mit strenger Textur entstehen dagegen bei kleinen Übersättigungen. Das Überschreiten einer kritischen Übersättigung (einsetzende Keimbildung) ist für den Fall konstanter (Depositions-) Sputterraten gleichzusetzen mit dem Unterschreiten einer kritischen Substrattemperatur.

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1 Röntgendiffraktografie und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Die polykristalline Schichtstruktur und deren Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern sowie der Nachbehandlung durch Tempern wird eindrucksvoll in der Kombination der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und der Röntgendiffraktogramme deutlich. Über den Substrattemperaturbereich von 220°C bis 300°C sind ungetemperte und getemperte Schichten gegenübergestellt. Das dem Vergleich dienende „Pulverdiffraktogramm“ von $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ entspricht den anteiligen Intensitäten der Diffraktogramme für Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 JCPDS [26]. Die Gitterkonstanten von $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ wurden mittels Vegardscher Regel berechnet. Daraus bestimmen sich die Lagen der Reflexe. Im Folgenden wird diese errechnete Referenz immer als „das Pulverdiffraktogramm“ bezeichnet. In den Diffraktogrammen der Schichten ist auf den allerersten Blick festzustellen, dass viele Reflexe im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm fehlen aber einige typische doch auftreten. Dies spricht für gewisse Vorzugsrichtungen der Orientierung der Kristallite in allen Schichten.

In der Abbildung 5.1 sind Pulverdiffraktogramm und Schichtdiffraktogramme mit (von unten nach oben aufsteigend) verschiedenen Substrattemperaturen dargestellt. Jeweils eine ungetemperte und eine getemperte Probe wechseln sich ab. Die Indizierung der Reflexe erfolgte am Pulverdiffraktogramm. Augenfällig ist die starke Änderung in der Intensität des Reflexes (1 0 10) bei niedriger Substrattemperatur $T_s=220^\circ\text{C}$ nach zehnstündigen Tempern bei 350°C . Diese Substrattemperatur ergibt Schichten deren Ladungstransporteigenschaften am meisten vom Tempern abhängen (mehr dazu in den Abschnitten 5.3.4 und 5.4). Die Orientierung der kristallografischen c-Achse der (1 0 10)-orientierten Kristallite entspricht einem Winkel von $38,8^\circ$ zur Substratnormalen. Der Intensitätsvergleich aller Reflexe mit dem Pulverdiffraktogramm lässt auf eine starke Texturierung in dieser Richtung schließen. Im Gegensatz dazu sind die (1 0 10) Reflexe bei ungetemperten und getemperten Proben und $T_s=260^\circ\text{C}$ schwach, und bei noch höheren Substrattemperaturen gar nicht mehr wahrnehmbar.

Hier deuten die Intensitäten der (0 0 n) Reflexe auf eine strenge Textur in dieser Richtung. Die c-Achse der meisten Kristallite zeigt in Richtung Substratnormale. Ab $T_s=300^\circ\text{C}$ verringert sich auch die Intensität des stärksten Pulverreflexes (1 0 5), der durch eine „fast kubische“ Zelle mit den Gitterparametern $a=3.191\text{Å}$; $\alpha=83,8^\circ$ nach KROST [48] hervorgerufen wird. Die Flächen dieser „Hexaeder“ sind die Netzebenen mit der dichtesten Besetzung. Die im dargestellten Diffraktogramm mit den Zahlen 1 und 2 markierten Peaks könnten auf Tellurmangelphasen zurückzuführen sein. Nach [27] können diesen Intensitäten Reflexe von BiTe (0 1 4) $\Theta=13,8^\circ$ und (0 1 7) $\Theta=17,6^\circ$ zugeordnet werden.

Die röntgendiffraktometrisch nachweisbaren Strukturänderungen sind bei Substrattemperaturen $T_s \geq 260^\circ\text{C}$ nicht mehr so stark von der thermischen Nachbehandlung abhängig.

Die (0 0 n) Reflexe gewinnen bei $T_s=260^\circ\text{C}$ nach dem Tempern auf Kosten des (1 0 5) Reflexes leicht an Intensität. Die untersuchte Schicht der höchsten Substrattemperatur weist die (1 0 5) Reflexes leicht an Intensität. Die untersuchte Schicht der höchsten Substrattemperatur weist die (1 0 5)

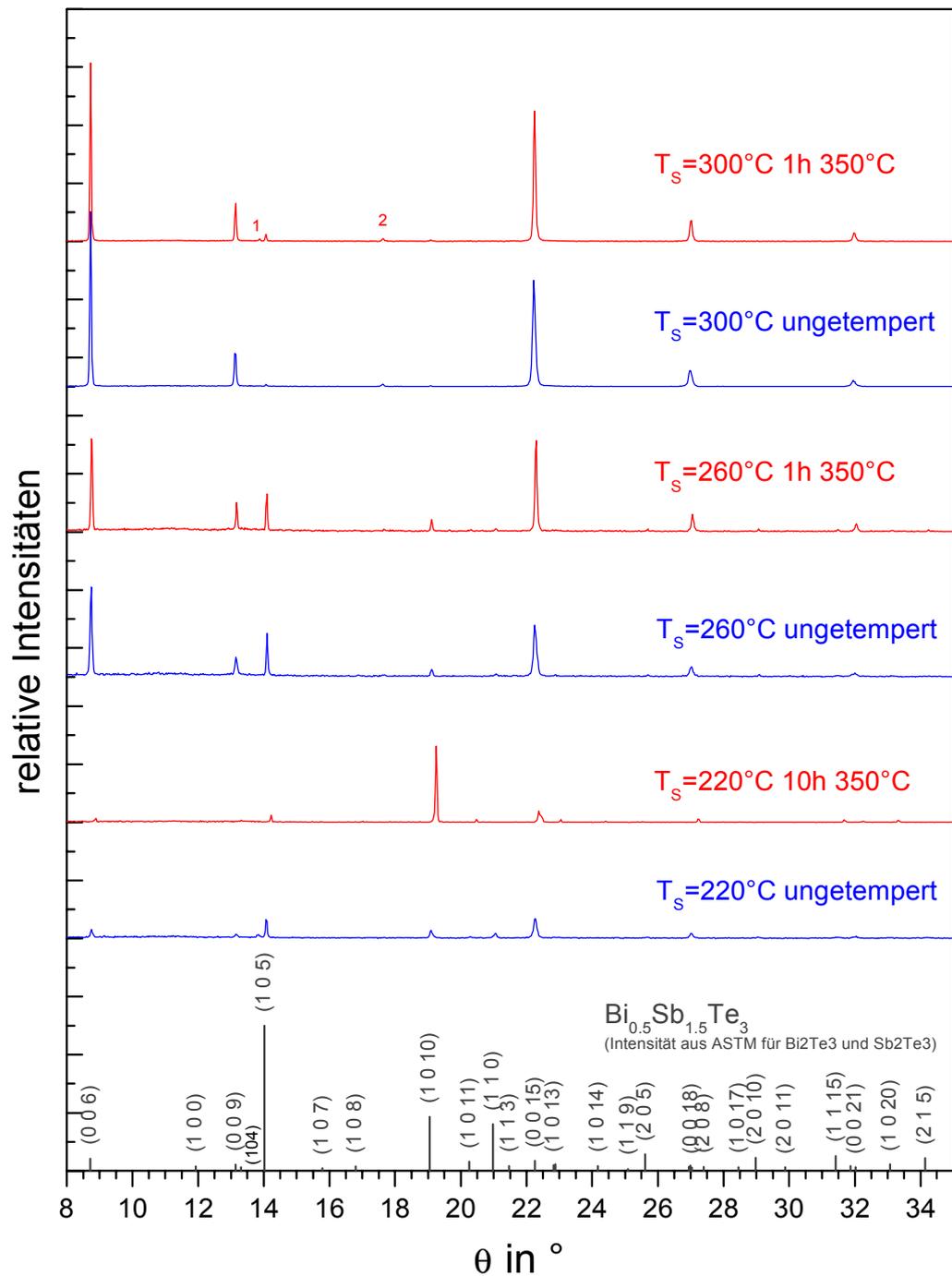
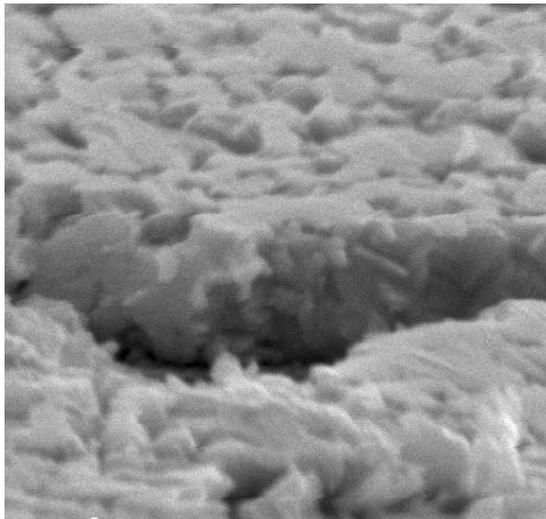


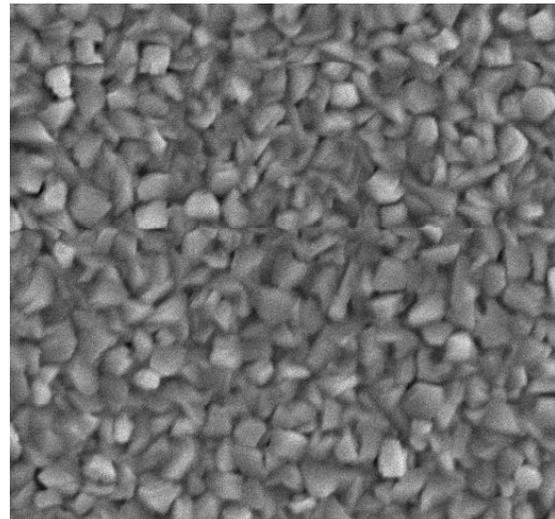
Abbildung 5.1 Röntgendiffraktogramme ungetemperter und getemperter $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ -Schichten. Die mit (1 0 13), (0 0 18) und (0 0 21) indizierte Reflexe haben dicht benachbarte, wegen der Lesbarkeit, nicht aufgeführte Reflexe. Zu (1 0 13) benachbart ist (1 1 6), zu (0 0 18) benachbart ist (1 0 16) und 1 1 11) und dicht an (0 0 21) liegt (2 0 13).

Peaks 1,2 bei $T_s=300^\circ\text{C}$ - eventuelle Tellurmangelphasen [27] s. Text

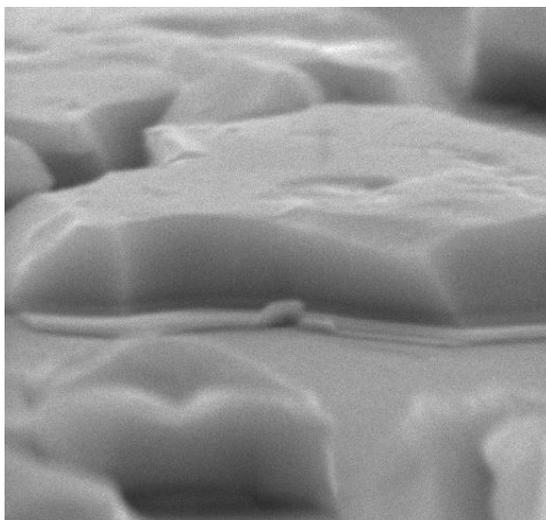
Richtung nach dem Tempern jedoch wieder stärker auf. Insgesamt sind die Intensitätsunterschiede jedoch so groß, dass ab $T_s=260^\circ\text{C}$ von einer äußerst ausgeprägten (0 0 n) Textur gesprochen werden kann. Dieses Verhalten vereinfacht den Vergleich der Schichteigenschaften mit dem Einkristallmodell erheblich, weil auf eine Mittelung über die anisotropen Ladungstransporteigenschaften [15] wegen der starken Gewichtung einer Orientierung verzichtet werden kann. Die folgenden REM-Bilder Abb. 5.2a) bis 5.2d) stammen von einer Schicht mit $T_s=220^\circ\text{C}$. Um einen Blick seitlich auf die Schichten zu ermöglichen wurde das Substrat längs zur Schicht bis zum endgültigen Reißen per Hand gedehnt. Die Rissbedingungen sind weniger reproduzierbar als



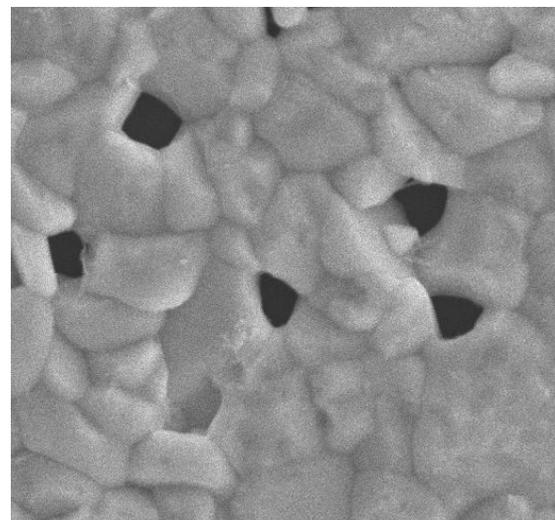
5.2a)



5.2b)



5.2c)



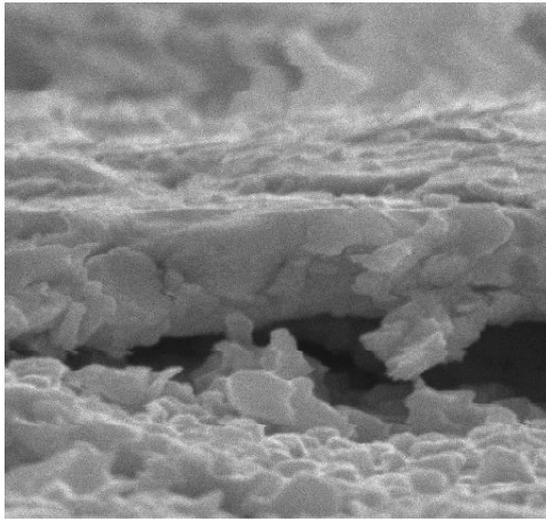
5.2d)

Abbildung 5.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ -Schichten auf Kapton: $T_s=220^\circ\text{C}$ a) ungetempert; Blick seitlich zur Schicht, b) getempert; Blick senkrecht zur Schicht, c) getempert 5h 350°C $T_s=220^\circ\text{C}$, Blick seitlich zur Schicht, d) getempert 5h 350°C , Blick senkrecht zur Schicht

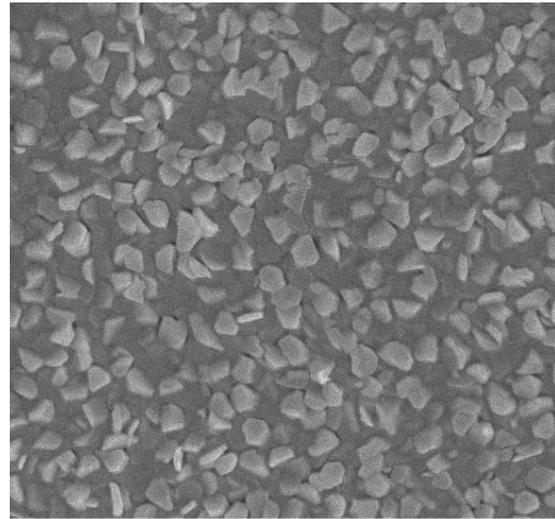
beispielsweise die Bedingungen beim Brechen von Siliziumwafern in [15].

Die oberen Bilder 5.2a) und 5.2b) widerspiegeln die Morphologie der ungetemperten Schichten. In Seitenansicht und Draufsicht sind Kristallite bis zu $1\mu\text{m}$ Größe zu erkennen. Die unteren Abbildungen 5.2c), 5.2d) zeigen die auch im Diffraktogramm erkennbare Umstrukturierung nach dem Tempern sehr deutlich. Die Kristallite wachsen bis zu ca. $3\mu\text{m}$. In Abb. 5.2 c) kann man Korngrenzen nicht mehr wahrnehmen. Es entstehen etwa $1\mu\text{m}$ große Hohlräume (Abb. 5.2 d)). Die drastische Änderung der Struktur findet sich im Verhalten der Ladungstransporteigenschaften zwischen getemperter und ungetemperter Schicht wieder (Abschnitt 5.2).

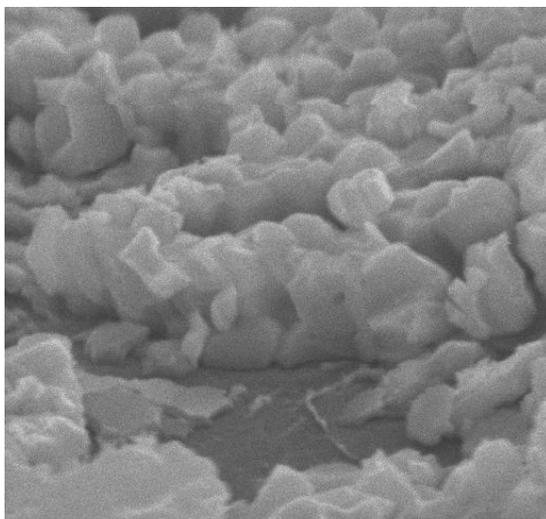
Wie aus den Abbildungen 5.3b) und 5.3d) zu ersehen ist, weichen die elektronenmikroskopisch



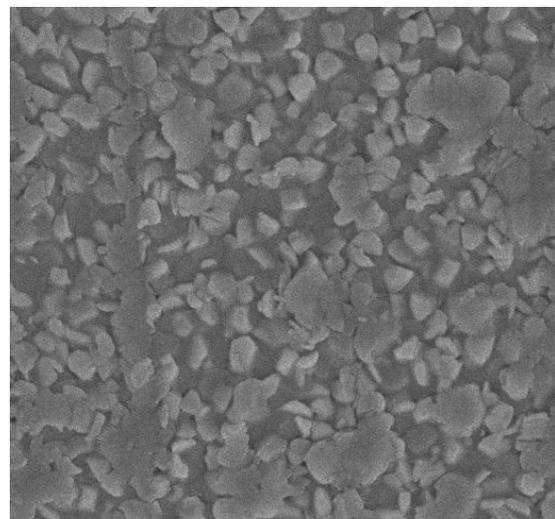
5.3a)



5.3b)



5.3c)



5.3d)

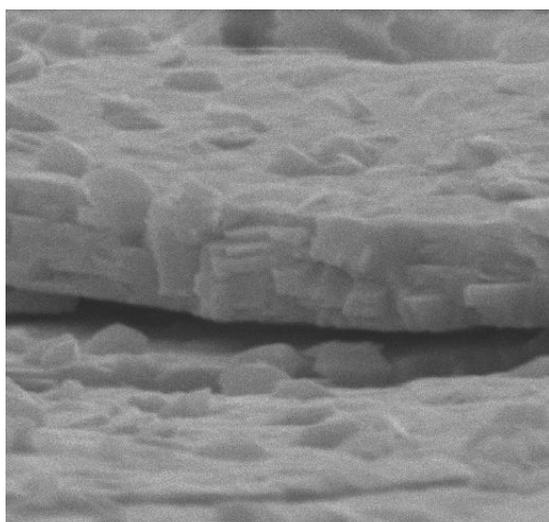
Abbildung 5.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ -Schichten auf Kapton, $T_s=260^\circ\text{C}$

a) ungetempert, Blick seitlich zur Schicht, b) ungetempert, Blick senkrecht zur Schicht,

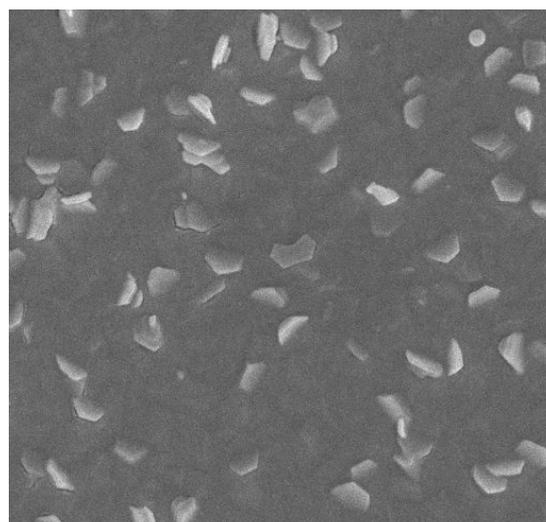
c) getempert 1h 350°C Blick seitlich zur Schicht, d) getempert 1h 350°C , Blick senkrecht zur Schicht

sichtbaren Strukturen bei Substrattemperaturen $T_s=260^\circ\text{C}$ vor und nach dem Tempern nicht wesentlich voneinander ab. Die Schichten sind nach dem Tempern geschlossen und die Kristallitgröße wächst kaum. Der Unterschied in den Abbildungen 5.3a und 5.3c ist eher von dem oben erwähnten Prozess des Zerreißen verursacht, als von einem realen Strukturierungseffekt. Die Draufsicht der getemperten Probe Abb. 5.3c) zeigt Bereiche in denen aus dem mittleren Niveau der Schicht herausragende Kristalle fehlen

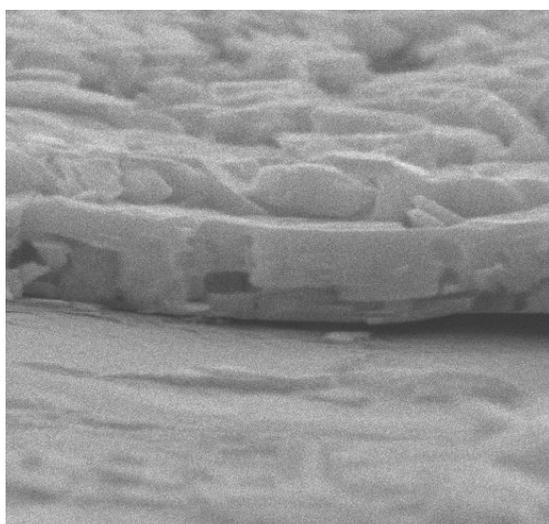
Die höchste untersuchte Substrattemperatur $T_s=300^\circ\text{C}$ liefert Schichten, deren Bruchkantenbilder kaum zu unterscheiden sind. In den Bildern mit einer senkrechten Blickrichtung auf das Substrat



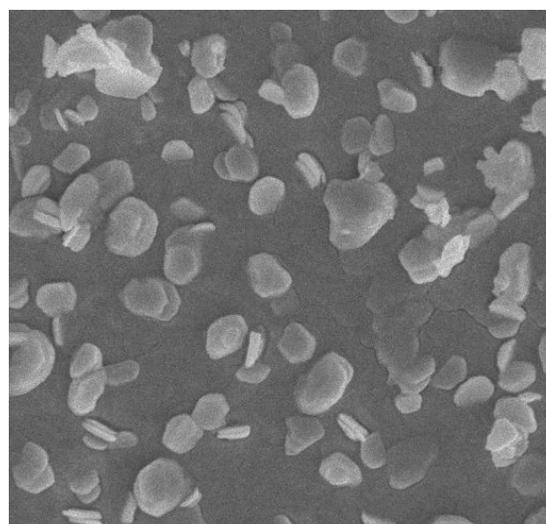
5.4a)



5.4b)



5.4c)



5.4d)

Abbildung 5.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ -Schichten auf Kapton, $T_s=300^\circ\text{C}$

- a) ungetempert, Blick seitlich zur Schicht, b) ungetempert, Blick senkrecht zur Schicht,
- c) getempert 1h 350°C Blick seitlich zur Schicht, d) getempert 1h 350°C , Blick senkrecht zur Schicht

(Abb. 5.4b) und 5.4d)) sieht man jedoch eine Erhöhung der Zahl aus dem mittleren Oberflächenniveau herausragender Kristallite. Einige haben größere Ausmaße als in der ungetemperten Schicht überhaupt auftreten. Die Aufnahmen deuten ein weiteres Größenwachstum der Kristallite auch bei hohen Substrattemperaturen an. Die Textur ändert sich nachweislich kaum (siehe Abb 5.1).

5.2 Co-Sputtern mit zwei Quellen

Durch die Darlegungen der Herkunft der Ladungsträger in $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Mischkristallen (Kap. 4) ist offensichtlich, dass bei der Präparation von dünnen Schichten Zusammensetzungen im Bereich der δ -Phase notwendig sind. Beim Verdampfen [5] und Sputtern [10], [15] stöchiometrischen Materials aus $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ zeigt sich jedoch immer ein Tellurmangel höheren Ausmaßes als die Breite der δ -Phase, so dass die Zusammensetzung außerhalb deren Existenzgebietes liegt. Dieses Problem kann durch ein Tellurüberangebot (z.B. [7], [8]) umgangen werden. Es galt daher zu ermitteln, wie dieses Überangebot dosiert werden muss, damit nahezu stöchiometrische Schichten entstehen. Um den experimentellen Aufwand zu minimieren, ist es günstig, den Weg des Co-Sputterns zu beschreiten. Für diesen Fall wurde eine Quelle mit stöchiometrischen $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ -Material und eine zweite mit reinem Tellur bestückt. Die Anordnung der Quellen wurden so gewählt, dass das Flussverhältnis der Tellur-Partikel und der (gedachten) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)$ -Partikel über den Substratkoordinaten einen starken Gradienten aufwies. Die relativen Flüsse und deren Verhältnisse wurden vorab berechnet und mit Beschichtungsexperimenten verglichen.

5.2.1 Berechnung der relativen Partikelflüsse

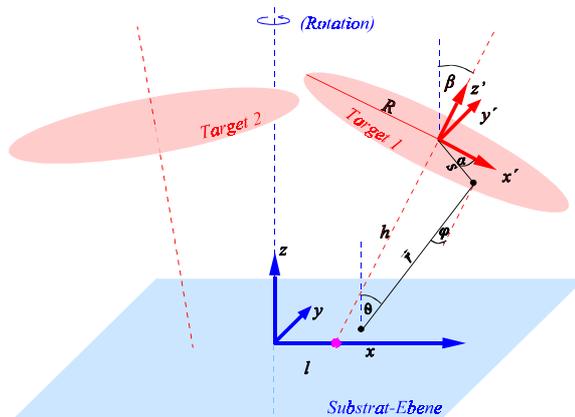


Abbildung 23 Abbildung 5.5 Zur Berechnung der Flussverhältnisse: (xyz) =Substratkoordinaten; $(x'y'z')$ =Targetkoordinaten; h =Abstand Substrat Targetmittelpunkt in Richtung z' ; l =Abstand des Targetnormalendurchstoßpunktes zum xyz -Ursprung; β =Winkel Targetnormale-Substratnormale

In Abbildung 5.5 sind die geometrischen Größen zur Berechnung der Partikelflüsse skizziert. Die Rechnungen wurden mit vorgegebenen Winkeln β der Sputterquellen und der Abstände h des Substrates von den Targets durchgeführt. Jedes Flächenelement $\Delta A_{\text{Substrat}}$ ist einem Teilchenfluss ausgesetzt der von allen Flächenelementen ΔA_{Target} des Targets stammt. Analog dem Photometrischen Grundgesetz gilt dann für die Teilchenflussdichte $\Delta\Phi/\Delta A$ am Flächenelement $\Delta A_{\text{Substrat}}$ die Gleichung (5.1).

Worin der Faktor L_s Besonderheiten der Emission des (Teilchen-)Strahlers berück-

sichtigt. $\Delta\Phi_{\text{Teilchen}}$ ist die Anzahl der Teilchen pro Zeit und L_s die Sputterrate als Funktion der Entfernung s vom Targetmittelpunkt. Die ΔA sind die Flächenelemente auf Substrat ($\Delta A_{\text{Substrat}}=\Delta x\Delta y$) und Target ($\Delta A_{\text{Target}}=s\Delta s\Delta\alpha$) und $\cos(\varphi)$ bzw. $\cos(\Theta)$ sind die Winkel der

$$\left(\frac{\Delta\Phi_{\text{Teilchen}}}{\Delta A_{\text{Substrat}}} \right) = \sum_{A_{\text{Target}}} L_s \Delta A_{\text{Target}} \frac{1}{r^2} \cos(\varphi) \cos(\theta) \quad (5.1)$$

Flächenelementnormalen mit der kürzesten Verbindungslinie der jeweiligen Punkte auf Substrat und Target.

Die Sputterrate ist durch eine angepasste Gaußfunktion beschreibbar:

$$L_S = \text{const.} \cdot e^{-\frac{2(s-3,054)^2}{0,732^2}} \quad (5.2)$$

Die empirischen Zahlen in (5.2) entstammen Messungen der abgetragenen Bereiche früherer $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Targets. Dabei ist die Konstante in (5.2) vom Targetmaterial, Sputterleistung und der Gasart abhängig.

Unter der Voraussetzung, dass die Haftkoeffizienten bei Raumtemperatur nahe 1 sind, also fast jedes ankommende Partikel auf dem Substrate verbleibt, kann man die Teilchenflussdichte zur Schichtdicke d in Beziehung setzen. Man erhält:

$$\frac{\Delta\Phi_{\text{Teilchen}}}{\Delta A_{\text{Substrat}}} = \frac{d \cdot \rho N_A}{M\Delta t} \quad (5.3)$$

worin ρ die Dichte des Schichtmaterials, M seine molare Masse und N_A die Avogadro-Konstante ist. Die Schichtdicke d ist eine Funktion des Ortes auf dem Substrat. Die Berechnung erfolgt durch Integration aller Anteile der Flächenelemente des Targets bezüglich einer Position (x,y) auf dem Substrat (siehe auch Gleichung (5.1)).

In den Rechnungen wurden Schichtdickenverteilungen $d(x,y)$ nach Gleichung (5.4) ermittelt und die Parameter den gewünschten Teilchenflüssen angepasst.

$$d(x,y) = \frac{M\Delta t}{\rho} \int_{A_{\text{Target}}} L_S \frac{1}{r^2} \cos\varphi \cdot \cos\theta \cdot dA_{\text{Target}} \quad (5.4)$$

Die Größen φ, θ, r , welche sich auf die geometrische Anordnung beziehen, sind in der Abb. 5.5 dargestellt.

Mit der Dicke am Ort (x,y) aus (5.4) kann mit Gleichung (5.3) das Flussverhältnis (FV) der Tellur-Partikel und der (gedachten) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)$ -Partikel berechnet werden.

$$\text{FV} = \frac{2\Delta\Phi_{(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3}}{3\Delta\Phi_{(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3} + \Delta\Phi_{\text{Te}}} \quad (5.5)$$

5.2.2 Experimente zu den Partikelflüssen

Zwei Fälle sind im Weiteren für die Experimente wichtig .

Im symmetrischen Fall (s. Abb. 5.5) $h=8.5\text{cm}$, $l=0$ und $\beta=30^\circ$ (Target1 (Tellur)) und -30° (Target2 $((\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3)$) kann das Flussverhältnis über weite Substratbereiche konstant gehalten werden. h ist der Abstand vom Substrat zum Targetmittelpunkt in Richtung z' , l der Abstand des Targetnormalendurchstoßpunktes zum xyz -Ursprung und β der Winkel Targetnormale-Sub-

stratnormale. Für die Werte $h=8\text{cm}$, $l=5\text{cm}$, und $\beta=15^\circ$ für Target1 (Tellur) und $h=8\text{cm}$, $l=-2\text{cm}$, $\beta=-15^\circ$ für Target2 ($(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$) konnte eine starke Änderung des Flussverhältnisses $\text{Te}:(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)$ von 1,6 bis 4 über die Substratausdehnung errechnet werden (unsymmetrischer Fall). Die Voraussagen der Rechnungen wurden experimentell überprüft. Zunächst wurde der Parametersatz des unsymmetrischen Falles gewählt, um über den Telluranteil in der Schicht bei verschiedenem Tellurangebot Aussagen treffen zu können. Die Überlegungen gingen dahin, durch die starke Ortsabhängigkeit des Flussverhältnisses, viele Beschichtungen mit Targets unterschiedlichen Tellurgehalts zu vermeiden. Ein einmal gefundenes optimales Flussverhältnis könnte dann mit der symmetrischen Anordnung über breite Substratbereiche gehalten werden. Die beiden Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen die Berechnung mit den obigen Parametern für den unsymmetrischen Fall und eine auf Schichtdickenmessungen beruhende Verteilung mit selbigen Parametern, außer $l=-1\text{cm}$ für die $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Quelle. Die Sputterdauer betrug 20 Minuten, die $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Quelle wurde mit 42Watt, die Te-Quelle mit 22Watt gespeist. Entsprechend den Voraussetzungen der Simulation ist die Substrattemperatur nahe der Raumtemperatur (abgesehen von einer Temperaturerhöhung durch das Sputtern selbst). Das Flussverhältnis kann aus den experimentellen Daten über die Gleichung [3] ermittelt werden.

Die realen Flussverhältnisse der Teilchen in der Nähe der x-Achse des Substrates zwischen $-4,0\text{cm}$ und $4,5\text{cm}$ liegen also zwischen 1,7 und 4. Da beim Flussverhältnis die Partikelart gezählt wird, hat man im Falle der Stöchiometrie auf 100 Partikel 60 Tellurpartikel gegenüber 40 hypothetischen $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})$ -Partikeln. Ein zusätzlicher Anteil an Tellur wird zu den 60 Tellurpartikeln addiert. Folglich berechnet sich das Flussverhältnis zu $\text{FV}=(60+s_{\text{Te}})/40$, s_{Te} ist das Tellurüberangebot in Prozent. Ein Flussverhältnis von 1,7 entspricht einem Tellurüberangebot s_{Te} von 8at%, und ein Flussverhältnis von 4 entspricht $s_{\text{Te}}=100\text{at}\%$.

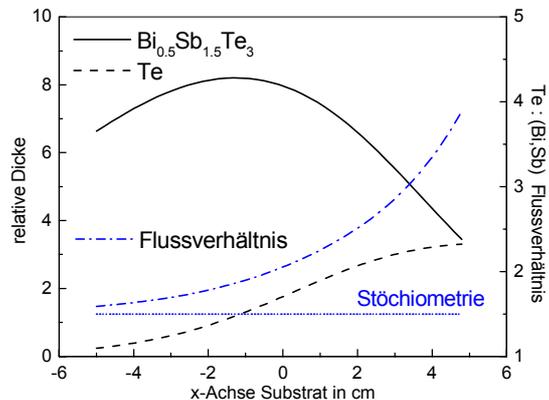


Abbildung 5.6 Berechnete relative Schichtdicken und zugehöriges Partikel-Flussverhältnis für die geometrischen Parameter der Quellen (unsymm. Fall: $h=8\text{cm}$, $l=5$, und $\beta=15^\circ$ für Target1 (Tellur) und $h=8\text{cm}$, $l=-2\text{cm}$, $\beta=-15^\circ$ für Target2 ($(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$)

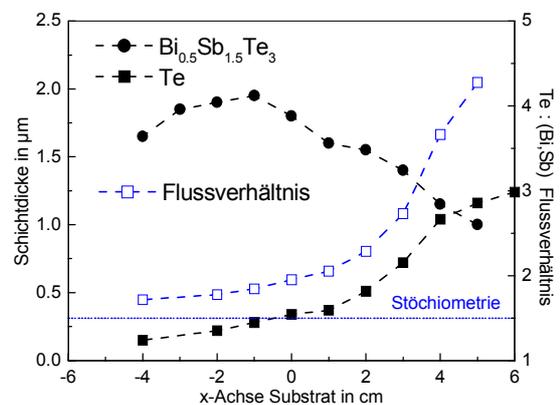


Abbildung 5.7 Schichtdicken und zugehöriges Partikel-Flussverhältnis für die geometrischen Parameter der Quellen. Target1 (Tellur: 20min bei 22Watt), Target2 ($(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ 20min bei 42Watt)

Die Einstellungen der Sputterquellen für den unsymmetrischen Fall (Abb. 5.7) wurden zur Darstellung der co-gesputterten Schichten verwendet, deren Eigenschaften im folgenden Kapitel beschrieben werden.

5.3 Eigenschaften co-gesputterter p-Schichten

5.3.1 Einfluss der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung

Im Abschnitt 4.4 wurde auf die Bedeutung der Substrattemperatur als ein wesentlicher Parameter der Keimbildung und Kristallisation der abgeschiedenen Stoffe hingewiesen. Um den Einfluss des Flussverhältnisses unter Variation der Substrattemperatur zu untersuchen, wurden die Schichten verschiedener Substrattemperaturen der Elektronenstrahlmikroanalyse unterzogen. Die geometrische Anordnung der Quellen und des Substrates verblieb wie bei dem Experiment zum Flussverhältnis (s. Abbildung 5.7). Die weiteren Beschichtungsparameter sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Aus der Messung der Schichtdicke ergibt sich für das Co-Sputtern eine (substrattemperaturabhängige) Wachstumsrate von 0,7..1,5nm/s. Die Sputterleistung bestimmt direkt proportional die Depositionsrate. Die Spannungen an den Quellen waren in beiden Fällen etwa -300V.

Substrattemperatur in °C	Sputterleistung der (Bi _{0,25} -Sb _{0,75}) ₂ Te ₃ -Quelle in Watt	Sputterleistung der Tellurquelle in Watt	Sputterdauer in Minuten	mittlere Schichtdicke in µm
200	40	19	11	0,93
220	40,5	19,5	11	0,83
250	40	19,5	11	0,84
270	40,5	19	12	0,85
300	40	19	12	0,89
320	40	18	11	0,59

Tabelle 5.1 Variation der Substrattemperatur der durch Co-Sputtern erzeugten Schichten. Sputterleistung und Dauer wurden anhand der Rechenresultate für das Flussverhältnis (s. Abb. 5.6) und der Schichtdickenmessungen (s. Abb. 5.7) gewählt.

Erste Untersuchungen zum Tellurgehalt in den Proben unter einem Flussverhältnisgradienten wie in Abbildung 5.5 sind mit der Elektronenstrahlmikroanalyse ausgeführt worden. Wie im Abschnitt 3.1.1 beschrieben, ist das Verfahren für die Bestimmung von Konzentrationsänderungen innerhalb der Breite der δ-Phase zwar wenig geeignet, die Flussverhältnisse ergäben jedoch ungleich breitere Intervalle der Tellurkonzentration. Um so erstaunlicher ist die festgestellte Tatsache, dass der durch ESMA festgestellte Gehalt an Tellur für Temperaturen ab T_s=220°C bis T_s=300°C nur marginal vom Tellurüberangebot abhängt. In der Abbildung 5.8 wird die Tellurkonzentration über der x-Achse der Substratkoordinaten dargestellt.

Entsprechende Zahlen zum örtlichen Flussverhältnis sind wiederum aus Abbildung 5.7 zu entnehmen. Außer bei der niedrigsten und der höchsten Substrattemperatur von 200°C bzw. 320°C liegen (über alle Flussverhältnisse) die Tellurkonzentrationen bei ca. 59at%.

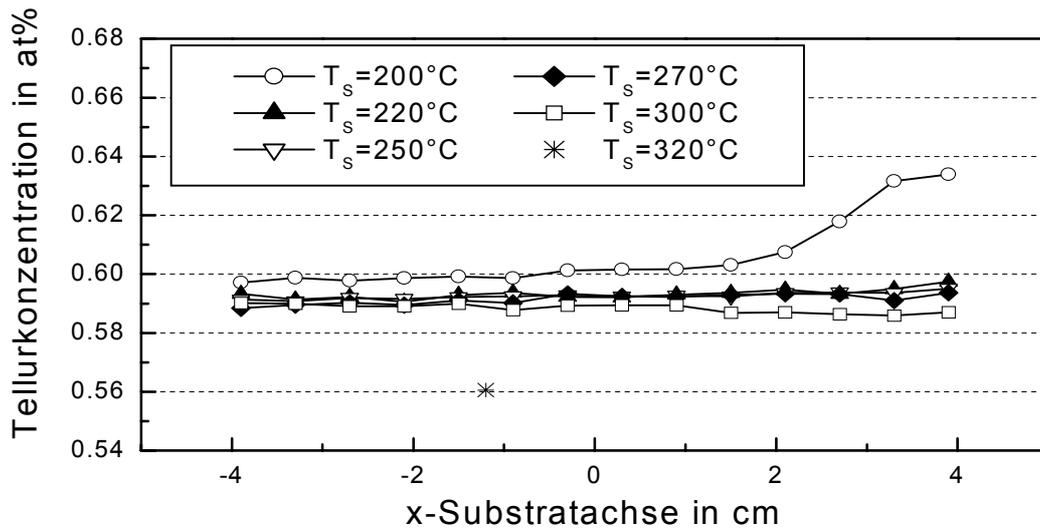
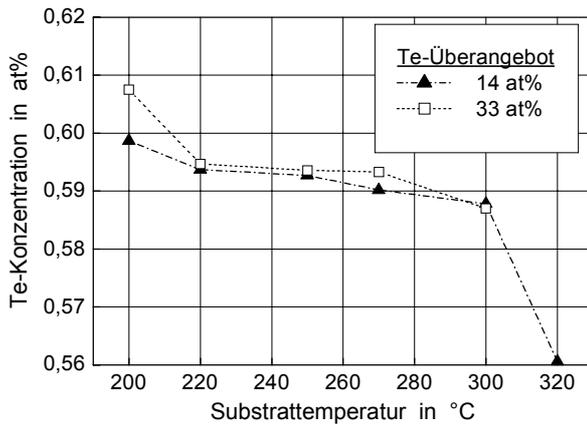


Abbildung 5.8 Tellur-Konzentrationsmessungen mittels ESMA über die x-Ausdehnung der Substrate bei verschiedenen Substrattemperaturen. Der Flussverhältnisgradient aus Abb. 5.7 spiegelt sich lediglich in der Probe mit $T_s=200^\circ\text{C}$ wieder. Die Messung der Probe mit $T_s=320^\circ\text{C}$ besteht nur aus dem einzelnen Messpunkt.

Einen spürbaren Einfluss des Tellurüberangebotes gibt es erst bei kleineren Substrattemperaturen als 200°C . Der Schicht bei $T_s=320^\circ\text{C}$ mangelt es auf Grund des hohen Dampfdruckes des Tellurs stark an dieser Komponente. Dies macht sich auch in der insgesamt geringeren Schichtdicke bemerkbar, welche allerdings die Desorption aller Elemente betrifft, jedoch mit unterschiedlicher Stärke. Trägt man die gemessenen Konzentrationen bei ausgesuchten Flussverhältnissen gegen die Substrattemperatur auf, erhält man ein „Plateau“ über ein Temperaturintervall innerhalb dessen die Tellurkonzentration in den Schichten nahezu konstant ist und kaum vom Überangebot an Tellur abhängt. Abbildung 5.9 zeigt solch ein Diagramm mit Tellurüberschuss von 14at% bzw 33at% entsprechend einem Flussverhältniss von 1,85 bzw. 2,33. Die Werte wurden aus den x-Koordinaten der untersuchten Probenbereiche aus Abbildung 5.8 entnommen ($x \approx -1$; $x \approx +2$). Ein ähnliches „Plateau“ der Schichtzusammensetzung gegenüber der Substrattemperatur findet man bei MZERD et al. [8] für MBE-Deposition von Bi_2Te_3 auf Sb_2Te_3 Einkristalle.

Auf Grund der im Kapitel 3 angesprochenen eingeschränkten Genauigkeit lassen sich allein mit ESMA-Messungen keine sicheren Aussagen zur Zuordnung der Schichtzusammensetzung und der thermoelektrisch interessanten δ -Phase im Phasendiagramm machen. Die gemessenen Konzentrationsabweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung liegen in der Größenordnung der Abweichung der Schmelzpunktzusammensetzung von der Stöchiometrielinie. Zusammenfassend konstatiert man nahezu konstante Zusammensetzung der Schichten über ein Substrattemperaturintervall von 220°C bis 300°C . Die gemessenen Werte der Tellurkonzentration weisen auf unterstöchiometrische Zusammensetzung in der Umgebung von 59at% Tellur.

Damit liegt die Zusammensetzung der Kristallite in den Schichten maximal am Bismut-Antimon-reichen Rand des Existenzgebietes der δ -Phase (s. Kapitel 4).



Die Ladungstransporteigenschaften im $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ sind innerhalb der δ -Phase wesentlich empfindlicher von Schwankungen der Tellurkonzentration (s. Bemerkungen zur Ladungsträgerdichte im Kapitel 4) abhängig, als diese mit ESMA nachgewiesen werden können. Die Messungen der Transportgrößen zeigen diese Effekte deutlich.

Abbildung 5.9 Tellurkonzentration gegen Substrattemperatur gemessen mit ESMA.
Tellurüberangebot: 14at% \Rightarrow x=1cm; 33at% \Rightarrow x=2cm

5.3.2 Transportmessungen an Co-gesputterten ungetemperten Schichten

Leitfähigkeit, Seebeckkoeffizient und Hallkoeffizient wurden über einen Temperaturbereich von 80K..380K gemessen. Die Resultate dieser Messungen sind in der Abbildung 5.10 dargestellt. Bei kleinen Substrattemperaturen $T_s \leq 200^\circ\text{C}$ haben die Proben kleine Leitfähigkeiten um etwa 150S/cm über den gesamten Temperaturverlauf. Die Leitfähigkeit nimmt leicht mit wachsender Temperatur zu. Die Hallkoeffizienten nehmen monoton ab und erreichen bei 300K ca. 80% des Wertes bei 100K. Die Seebeckkoeffizienten zeigen die höchsten Werte der ungetemperten Schichten insgesamt. Die stärkere Krümmung der Hallkoeffizientenkurven nimmt im Intervall $200^\circ\text{C} < T_s < 220^\circ\text{C}$ ab und ist ab $T_s = 220^\circ\text{C}$ nahezu Null. Die „Oszillationen“ im Halleffekt der Probe mit $T_s = 250^\circ\text{C}$ sind vermutlich auf Kontaktprobleme der mit Leitsilber angeklebten Spannungssonden zurückzuführen.

Substrattemperaturen größer als 220°C bewirken einen drastischen Anstieg der Leitfähigkeit σ bei vergleichsweise moderatem Rückgang des Seebeckkoeffizienten. Der Temperaturverlauf von σ kehrt sich um und ist stärker ausgeprägt.

Hallbeweglichkeit μ_H und Hallträgerdichte p_H wurden aus den gemessenen Größen berechnet. Die ungetemperten Schichten zeigen einen deutlichen Qualitätssprung bei einer Substrattemperatur von $T_s \geq 220^\circ\text{C}$. Unterhalb dieser Grenztemperatur wachsen Schichten, deren Leitfähigkeiten und Hallbeweglichkeiten nur schwach von der Temperatur abhängen und verglichen mit dem $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Einkristall sehr klein sind. Die REM-Bilder (Abbildung 5.2a,b) zeigen viele kleine Kristallite in einer Schicht mit $T_s = 220^\circ\text{C}$. Das angebotene Tellur wird in der Gesamtkonzentration zwar deutlich, scheint aber in den Kristalliten nicht annähernd so eingebaut zu werden, wie die Einkristallstruktur (s. Abb. 4.1) vorgibt. Bei Substrattemperaturen über

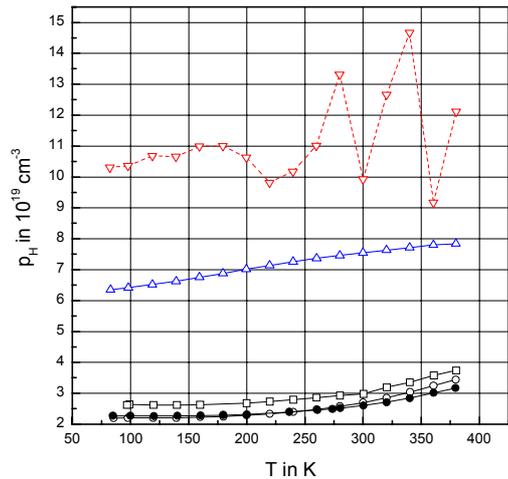
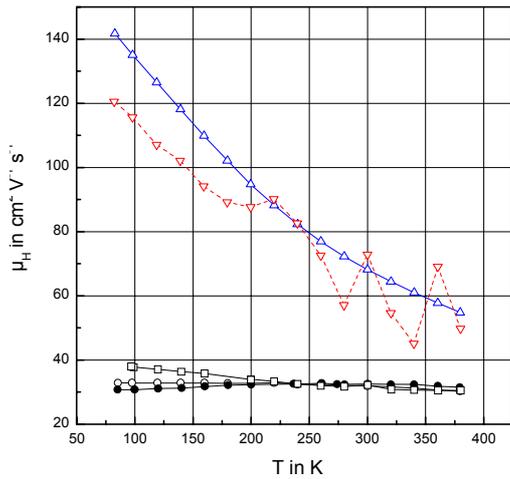
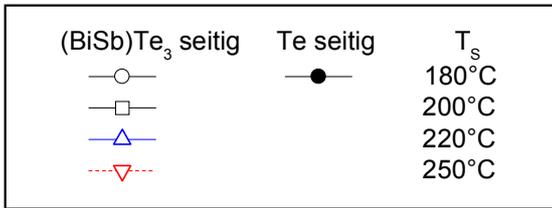
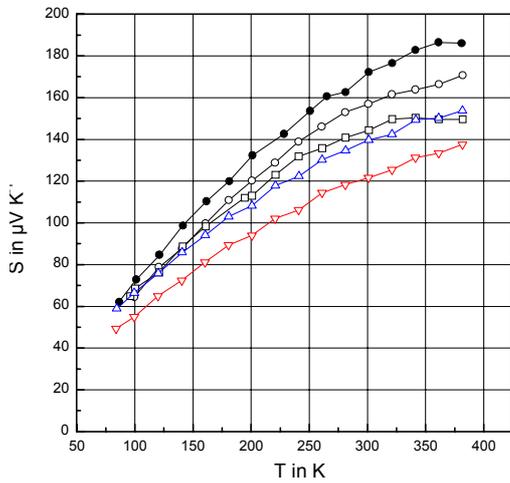
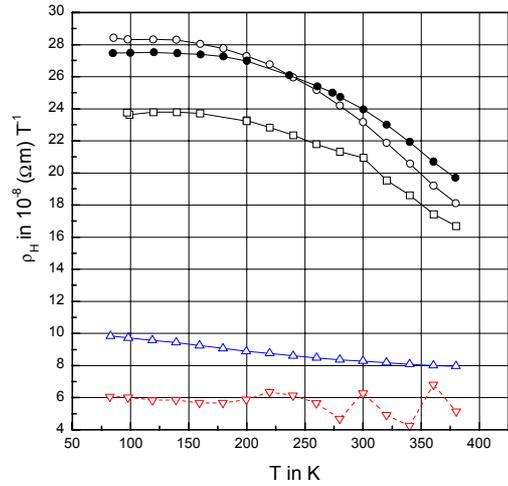
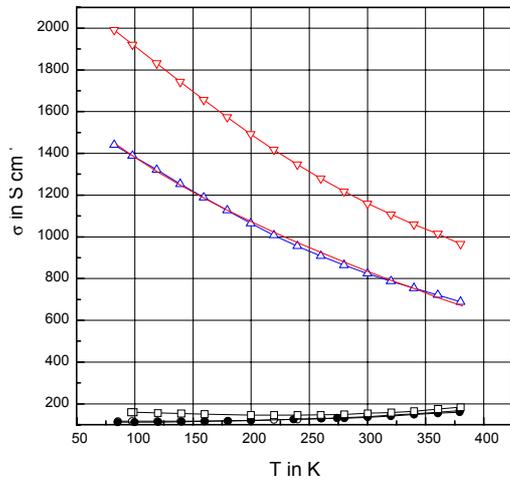


Abbildung 5.10 Ergebnisse der Ladungstransportmessungen co-gesputterter ungetemperter $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Schichten. Messgrößen: σ Leitfähigkeit, ρ_H Hallkoeffizient, S Seebeckkoeffizient, daraus berechnete Größen: μ_H Hallbeweglichkeit, p Hallträgerdichte

220°C verhalten sich die Schichten „einkriställähnlicher“, was mit den Ergebnissen in [15] übereinstimmt.

Die Abnahme des Hallkoeffizienten in allen hier betrachteten Schichten kann durch den, im Temperaturverlaufe des Seebeckkoeffizienten deutlich werdenden, Übergang (Maximum des Seebeckkoeffizienten) zum intrinsischen Bereich gedeutet werden, wobei für genaue Aussagen die Beweglichkeiten beider Ladungsträgersorten verfügbar sein müssten. Eine Temperaturunabhängigkeit des Hallkoeffizienten wäre ein typisches Bild eines Halbleiters mit einer Trägersorte im Sättigungsgebiet [30].

5.3.3 Transportmessungen an Co-gesputterten getemperten Schichten

In Abbildung 5.11 sind die Ergebnisse der Ladungstransportmessungen an den gleichen Probenchargen dargestellt, die bereits aus der Abbildung 5.10 bekannt sind. Die einzelnen Proben wurden jedoch 3 Stunden bei 300°C getempert.

Wie bereits bei den ungetemperten Schichten zu bemerken, unterscheiden sich Substrattemperaturbereiche $T_S < 220^\circ\text{C}$ und $T_S \geq 220^\circ\text{C}$ im Hallkoeffizienten bzw. der Hallträgerdichte deutlich voneinander. Die schon qualitativ verschiedenen Temperaturverläufe der Leitfähigkeiten und der Hallbeweglichkeit bei ungetemperten Schichten heben sich jedoch teilweise auf. Hier widerspiegelt sich der dramatische Umstrukturierungseffekt durch das Tempern bei Schichten niedriger Substrattemperaturen (siehe Abschnitt 5.1). Für alle Substrattemperaturen ist eine deutliche Zunahme der Hallbeweglichkeiten über den gesamten Temperaturverlauf zu verzeichnen. Diese Zunahme ist auch hier für Schichten mit $T_S < 220^\circ\text{C}$ deutlich größer. Daher ist auch bei ihnen die Leitfähigkeit trotz etwas kleinerer Hallträgerdichte angewachsen und zeigt nun eine ähnliche mit der Temperatur abnehmende Tendenz wie die Leitfähigkeiten der Schichten höherer Substrattemperaturen. Der Seebeckkoeffizient dieser Proben nimmt ebenfalls beim Tempern merklich zu.

Nach dem Tempern zeigen die Proben mit $T_S \geq 220^\circ\text{C}$ kleinere Hallträgerdichten. Die Auswirkung der kleineren Hallträgerdichten auf die Leitfähigkeit wird durch einen moderaten Anstieg der Hallbeweglichkeiten kompensiert. Bei 300K vergrößern sich die Leitfähigkeiten dieser Proben nach dem Tempern nicht. Nur bei sehr tiefen Temperaturen um 100K sind die Leitfähigkeiten nun höher als die der ungetemperten Schichten.

Der Seebeckkoeffizient reagiert auf das Tempern von Schichten mit großem T_S eher unempfindlich mit einer geringen Zunahme der Werte. Stellt man die für den Anwendungstemperaturbereich um 300K die Seebeckkoeffizienten S und Leitfähigkeiten σ der getemperten Schichten gegenüber (Abbildung 5.12), so ist zu erkennen, dass die Einkristallwerte von $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ mit der höchsten thermoelektrischen Effektivität [21] nicht gleichzeitig erreicht werden. Schichten mit großen Leitfähigkeiten haben kleine Seebeckkoeffizienten und umgekehrt. Die Messungen des Seebeckkoeffizienten und der Leitfähigkeit erfolgte hierbei über Proben, die von tellurseitigen und $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -seitigen Substratbereichen stammen (s. Abschnitt 2.5).

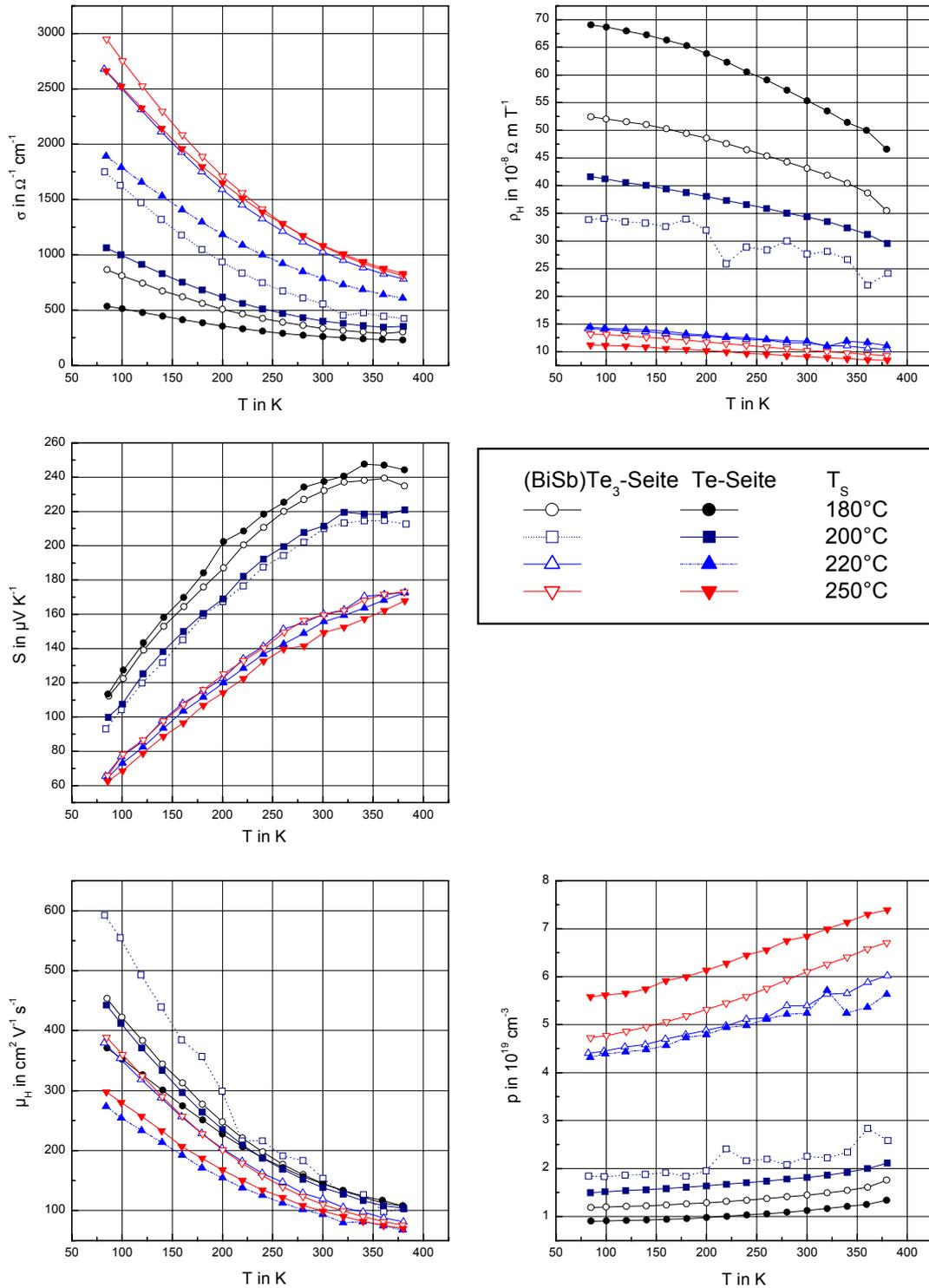


Abbildung 5.11 Darstellung der Ladungstransportmessungen getemperter co-gesputterter $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Schichten. Die (BiSb):Te-Flussverhältnisse betragen für die tellurreichere Seite im Mittel 2,2 (28at% Te-Überschuss) und für die tellurärmere Seite im Mittel 1,8 (12at% Te-Überschuss)
Messgrößen: σ Leitfähigkeit, ρ_H Hallkoeffizient, S Seebeckkoeffizient,
daraus berechnete Größen: μ_H Hallbeweglichkeit, p Hallträgerdichte

Die Mittelpunkte der rechteckigen Probenflächen besitzen im Substratkoordinatensystem (Abschnitt 2.2.1) etwa die x-Werte 1,5cm und -1,5cm. Dies entspricht Tellurüberangeboten von 28at% bzw. 12at%. Es zeigt sich,

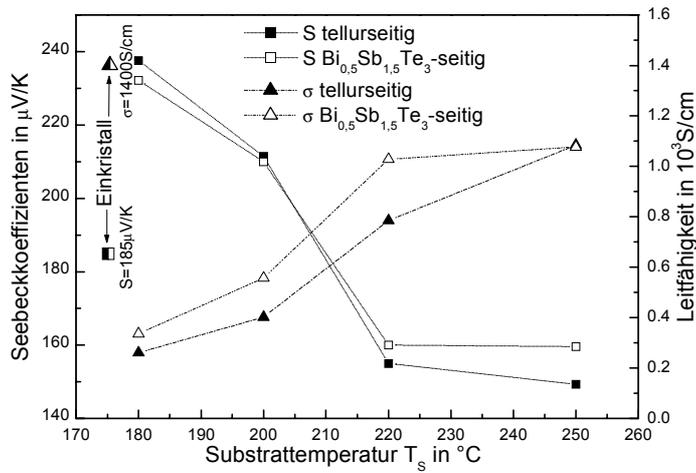


Abbildung 5.12 Seebeckkoeffizienten und Leitfähigkeiten co-gespunterter Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen und Substratbereichen bei Raumtemperatur. Alle Proben bei 300°C drei Stunden getempert. Einkristallreferenz in HEILIGER [21]

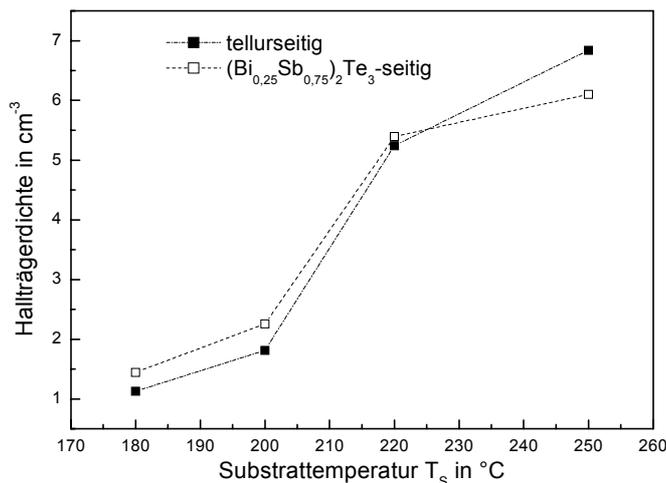


Abbildung 5.13 Hallträgerdichten bei Raumtemperatur getempert co-gespunterter Schichten verschiedener Substrattemperaturen

hin. Zwischen den Proben einer Beschichtung mit verschiedenen Tellurüberangeboten sind dagegen kaum Unterschiede wahrzunehmen. Am deutlichsten sind die Unterschiede noch bei der Leitfähigkeit, welche mit Blick auf die geringen Differenzen der Hallträgerdichte auf unterschiedliche Beweglichkeiten der Ladungsträger schließen lassen. Das Tellurüberangebot ist hier augenscheinlich weniger entscheidend als Realstruktureffekte, die Beweglichkeitsänderungen hervorrufen.

Aus Gesagtem kann geschlussfolgert werden, dass die thermoelektrischen Eigenschaften der Schichten sehr wohl Te-Konzentrationsunterschiede anzeigen, die mit ESMA nicht mehr nachgewiesen werden können (siehe auch Abschnitt 4.1.1). Quantitative Aussagen über den

gemäß der generellen Tendenz in Festkörpern mit dreidimensionalem Ladungsträgergas, dass Seebeckkoeffizient und Leitfähigkeit gegenüber der Trägerdichte gegensätzlichen Verlauf [46] aufweisen. Ist bei niedrigen Substrattemperaturen genügend Tellur in den Schichten, so wird die Trägerdichte geringer und der Seebeckkoeffizient durch abnehmende Höhe der Fermienergie größer [51]. Erhöht man die Substrattemperatur, wird weniger Tellur in die Schichten eingebaut, die Trägerdichte nimmt zu und der Seebeckkoeffizient sinkt. Die Schichten folgen diesen einfachen qualitativ-theoretischen Betrachtungen basierend auf dem Fehlordnungsmodell der Einkristallstruktur nach DRABBLE und GOODMAN (Kap. 4).

Die Verläufe der Tellur-seitigen und Bismutantimon-tellurid-seitigen Kurven der Seebeck- und Hallkoeffizienten weisen auf einen zunehmenden Tellurmangel mit höherer Substrattemperatur

Tellurgehalt aus den Ladungstransportuntersuchungen werden durch die Vielfalt der Realstruktureinflüsse zumindest erschwert. Hohe Seebeckkoeffizienten ergaben sich bisher auf Grund hoher Tellurkonzentrationen nur bei niedrigen Substrattemperaturen, hohe Leitfähigkeiten auf Grund perfekterer kristalliner Struktur und größerem Tellurmangel (damit höherer Trägerzahl) nur bei höheren Substrattemperaturen. Offenbar reicht eine hohe Flussverhältnis für einen ausreichenden Tellureinbau bei höheren Substrattemperaturen nicht aus und die Temperprozedur bewirkt bei zu niedrigen Wachstumtemperaturen nicht solch einen drastischen Umstrukturierungseffekt, der benötigt würde, um den an sich ausreichenden Seebeckkoeffizienten die entsprechenden Leitfähigkeiten an die Seite zu stellen (s. Einkristallwerte in Abb. 5.12).

Wünschenswert wäre eine Erhöhung des Tellurgehaltes bei hohen Substrattemperaturen, damit die perfektere kristalline Struktur über die Beweglichkeit der Ladungsträger die Leitfähigkeit erhöht. Das „Plateau“ der Zusammensetzung in Abbildung 5.9 erlaubt es unter Umständen, Zusammensetzungen innerhalb der δ -Phase beizubehalten und dennoch höhere Leitfähigkeiten zu erzielen. Die Lösung der Aufgabe ohne zusätzlichen Tellurpartikelbeschuss aus der Te-Sputterquelle höhere Telluranteile in den Schichten zu erreichen, wird im nächsten Kapitel beschrieben.

5.4 Schichtdarstellung bei höherer Umgebungstemperatur

5.4.1 Einführung des zusätzlichen Parameters - Zylindertemperatur T_Z

Der Tellurmangel der Schichten bei hohen Substrattemperaturen $T_S > 220^\circ\text{C}$ ist einerseits dem hohen Dampfdruck des Tellurs geschuldet, andererseits ist auf Grund der Unterschiede in den Seebeckkoeffizienten und Leitfähigkeiten gesputterter $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Schichten in [15] und durch flash evaporation hergestellter $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Schichten in [14], [29] zu vermuten, dass die hohe Teilchenenergie des Sputterns selbst einen starken präferentiellen Resputtereffekt des Tellurs mit sich bringt.

Eine (heiße) Fläche, die mit Tellurpartikeln beschichtet wird, wird einige dieser Partikel je nach Temperatur wieder freisetzen. Danach sind die Tellurteilchen, verglichen mit denen, die direkt von der Sputterquelle kommen, thermalisiert. Die Kristallisation und der Einbaumechanismus des thermalisierten Tellurs in die Schicht können andersartig sein als der des direkt gesputterten Tellurs (Maximum der Energieverteilung der gesputterten Teilchen bei einigen eV). Genaue Angaben darüber sind jedoch nicht bekannt. Eine heiße Fläche wurde in Form eines heizbaren Zylinders in die Apparatur nach Abbildung 2.11 eingebaut.

In den folgenden Experimenten wurde der Effekt des Anstieges des Tellureinbaus bei hohen Substrattemperaturen nachgewiesen, wenn die Umgebungstemperatur zwischen Sputterquelle und Substrat erhöht wird. Der experimentelle Aufbau hierzu wurde im Abschnitt 2.1.2 näher beschrieben. Die ESMA-Konzentrations- und Transportmessungen (Abb. 5.8, 5.9) an den Cosputterschichten wiesen eine geringere Abhängigkeit der Eigenschaften vom Flussverhältnis als erwartet nach. Daher wurde ein $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Target mit 20at% Tellurüberschuss hergestellt (entspricht $FV=2$) und auf eine zweite Sputterquelle verzichtet. Neben der Heizplattentemperatur T_p ist also ein neuer Parameter Zylindertemperatur T_Z einzustellen. Beide bestimmen die Substrattemperatur T_S und sind nicht vollkommen unabhängig voneinander. So lassen sich alle Substrattemperaturen von Raumtemperatur bis 300°C mit verschiedenen Kombinationen aus Zylinder und Heizplattentemperatur erreichen. Kleine Substrattemperaturen $T_S \approx 200^\circ\text{C}$ mit sehr hohen Zylindertemperaturen sind jedoch nicht möglich. Mit einer Zylindertemperatur $T_Z = 390^\circ\text{C}$ ließ sich eine Temperatur von 300°C ohne Hilfe der Heizplatten auf dem Substrat einstellen. Die ausgewählten Parameter sind in der Tabelle 5.2 dargestellt.

Die Zylindertemperatur selbst wurde mit einem Mantelthermoelement direkt gemessen. Die Homogenität der Substrattemperatur bei beheiztem Zylinder ohne Plattenheizung wurde untersucht und die Substrattemperaturmessung neu kalibriert. Im Substratbereich der Messproben fanden sich etwa $\pm 2,5\text{K}$ Abweichung von der mittleren Substrattemperatur $T_{\text{Mittel}} = 205^\circ\text{C}$ bei $T_Z = 300^\circ\text{C}$.

T_s in °C	220	250	270	300
T_z / T_p in °C	- / 370	- / 390	- / -	- / 460
T_z / T_p in °C	230 / 330	250 / 355	270 / 385	300 / 430
T_z / T_p in °C	300 / 180	325 / 190	325 / 270	350 / 335
T_z / T_p in °C	- / -	380 / -*		390 / 250

Tabelle 5.2 Gewählte Temperaturkombinationen von Zylinder T_z und Heizplatte T_p zur Einstellung der Substrattemperatur T_s . Bei dem mit * gekennzeichneten Feld handelt es sich tatsächlich um **genau eine** Probe mit $T_s \approx 260^\circ\text{C}$

5.4.2 Transportgrößen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von T_z

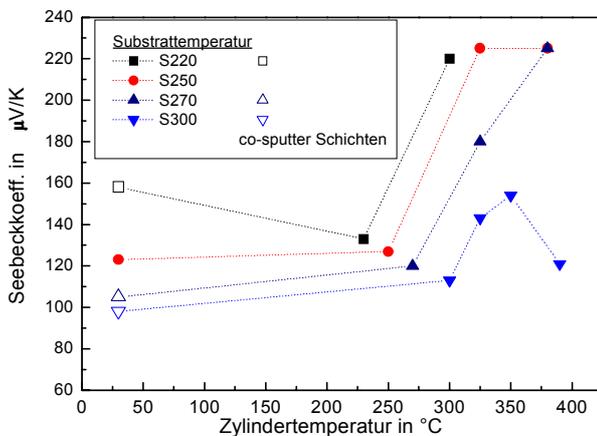


Abbildung 5.14 Der Seebeckeffekt bei Raumtemperatur 3h 300°C (1h 350°C) getempertter Schichten mit den Temperaturen nach Tabelle 5.2. Auffällig sind die höheren Seebeckkoeffizienten aller Substrattemperaturen bei Zylindertemperaturen ab 300°C.

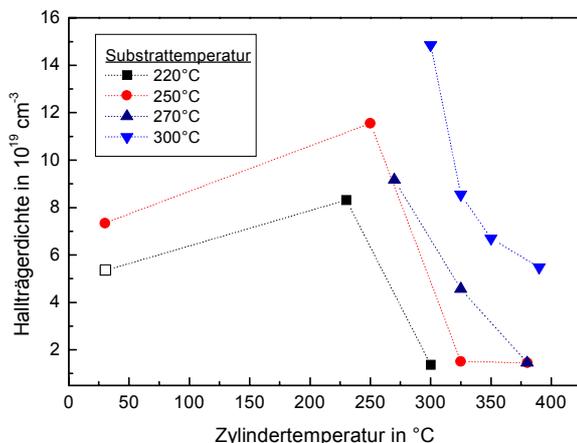


Abbildung 5.15 Hallträgerdichte berechnet aus dem Hallkoeffizienten. Das hohle Symbol bei Raumtemperatur bedeutet wie in Abb. 5.14 eine Cosputter-Schicht.

Die T_z -Verläufe der Seebeckkoeffizienten, Hallkoeffizienten und Leitfähigkeiten der Schichten bei Raumtemperatur, die mit den Parametern aus Tabelle 5.2 hergestellt wurden, sind in den Abbildungen 5.14 bis 5.16 dargestellt.

Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Seebeckkoeffizienten bei Raumtemperatur in getemperten Proben ab Zylindertemperaturen $T_z > T_s$ bei allen Substrattemperaturen. Auch die ungetemperten Schichten zeigen diesen Effekt in schwächerer Form. Sobald der Seebeckkoeffizient zunimmt, geht die Leitfähigkeit aber auch hier dramatisch zurück, so dass Seebeckkoeffizient und Leitfähigkeit des Einkristalls auch hier nicht gleichzeitig erreicht werden können. Die unmittelbar aus den Hallkoeffizienten ableitbare Hallträgerdichte fällt für zunehmende aber auf hohem Niveau ($T_z \approx T_s$) beginnende Zylindertemperaturen stark ab.

Für die Einschätzung des Einbaus von Tellur greift man, wie bereits im Falle der co-gesputterten Schichten, bei genügend perfekter Kristallinität (s. Abschnitt 5.1) wieder auf das Einkristall-Fehlordnungsmodell

von DRABBLE und GOODMAN und dem sich daraus ergebenden Zusammenhang zwischen „elektrisch wirksamen“ Telluranteil und der Ladungsträgerkonzentration zurück. Hall- und Seebeckkoeffizienten geben dann Aufschluss über den Trend von Trägerdichte bzw. Tellurgehalt [51]. In den Abbildungen 5.14 und 5.15 bestätigt sich die Verwendbarkeit des Fehlmodells für die Interpretation der Schichteigenschaften.

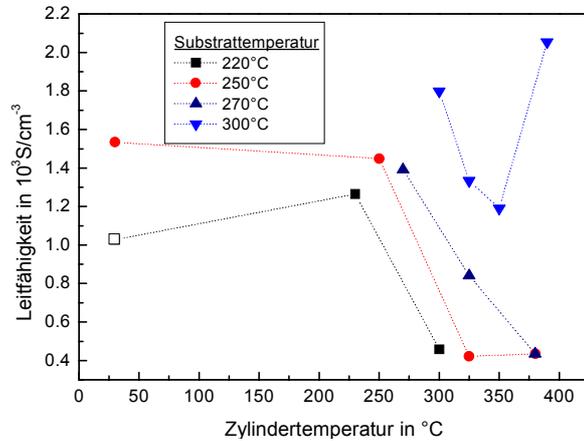


Abbildung 5.16 Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur der nach Tabelle 5.2 hergestellten Schichten.

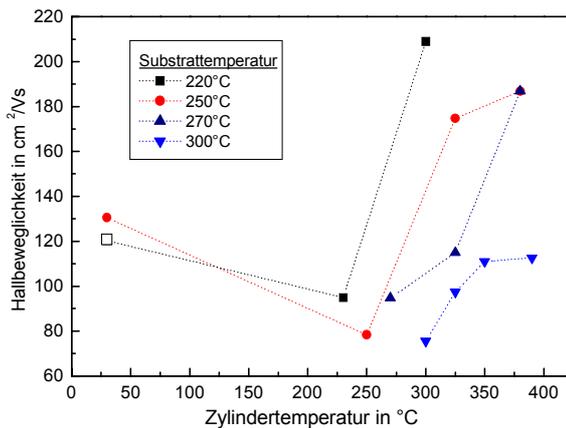


Abbildung 5.17 Hallbeweglichkeiten berechnet mit Hallträgerdichten und Leitfähigkeiten aus Abbildung 5.15 und 5.16 (s. Gleichung (3.16))

bei hohem Telluranteil der entscheidende Grund für die Leitfähigkeitsverschlechterung. Stellt man die Ergebnisse tabellarisch dar (Tabelle 5.3), so wird noch einmal deutlich, dass mit steigender Zylindertemperatur niedrigste Trägerdichten erreicht werden (höchste Tellurkonzentration). Man benötigt also mehr Ladungsträger für größere Leitfähigkeiten, im Gegensatz dazu aber weniger Ladungsträger für nicht zu kleine Seebeckkoeffizienten (sinkendes Fermi-niveau bei abnehmender Trägerdichte und Gleichung (4.30)).

Abnehmende Hallträgerdichte und wachsender Seebeckkoeffizient deuten auf erhöhten Tellurgehalt. Bis auf eine Ausnahme bei hohem Substrat und Zylindertemperatur (hier weist der Seebeckkoeffizient auf eine geringere Tellurkonzentration, während die Hallträgerdichte durchaus noch eine Zunahme anzeigt) erklärt das Modell die realen Verhältnisse in den Schichten qualitativ. Die rapide Abnahme der Trägerkonzentration ist nachteilig für die angestrebte Erhöhung der Leitfähigkeit.

In den Abbildungen 5.16, 5.17 wird dargestellt, wie die Leitfähigkeiten bei steigenden Hallbeweglichkeiten fallen. Die Hallbeweglichkeiten der Ladungsträger steigen offenbar ab einem gewissen Telluranteil (ab einer geringen Trägerdichte) in den Schichten stark an. (Diese schnelle Änderung ist wohl ein Realstruktureffekt zusätzlicher Streumechanismen.)

Die Hallbeweglichkeit liefert Anhaltspunkte für den Grund der geringen Leitfähigkeiten, da die Trägerdichte separiert wird. Daher ist die geringe Trägerdichte

T_s	$T_z=30^\circ\text{C}$				$T_z=T_s$				$T_z \geq T_s + 80\text{K}$			
in $^\circ\text{C}$	S	σ	p_H	μ_H	S	σ	p_H	μ_H	S	σ	p_H	μ_H
220	158*	758*	5,3*	120*	133	1265	8,3	94,9	220	458	1,36	209
250	123	1084	6,4	130,5	127	1449	11,6	78,3	225	422	1,5	186,9
270	105*				120	1391	9,2	94,7	225	422	1,5	186,9
300	98*				113	1799	14,9	75,6	121	2055	5,5	112,6

Tabelle 5.3 Seebeckkoeffizient S in $\mu\text{V/K}$, Leitfähigkeit σ in S/cm , Hallträgerdichte p_H in 10^{19}cm^{-3} und Hallbeweglichkeit μ_H in cm^2/Vs verschiedener Substrattemperaturen und drei Zylindertemperaturbereichen bei Raumtemperatur (300K). 3h 300°C bzw. 1h 350°C getemperte Schichten; * co-gesputterte Schichten

Im Abschnitt 3.3 wurde die Verwendung des power factors statt der thermoelektrischen Effektivität begründet. Die Abbildung 5.18 lässt erkennen, dass trotz gesteigener Seebeckkoeffizienten (s. Tabelle 5.3) der power factor der Schichten mit steigender Zylindertemperatur in etwa konstant

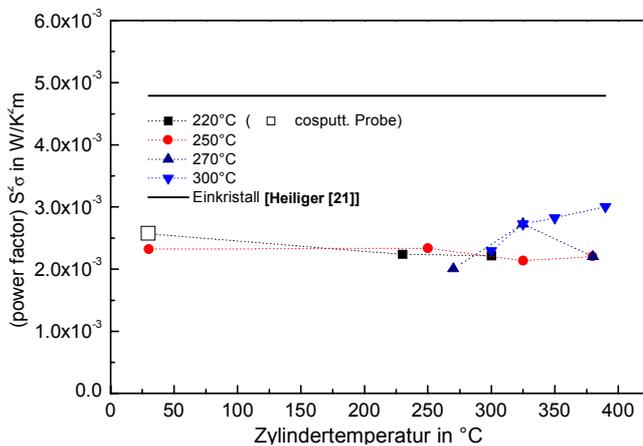


Abbildung 5.18 Power factor der $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Schichten aus Tabelle 5.2. Lediglich bei Substrattemperaturen ab 270°C ist eine schwache Annäherung an den ebenfalls eingetragenen Einkristallwert zu erkennen. Der Einkristallwert wurde als angestrebtes Limit über alle Temperaturen eingezeichnet und ist nicht als abhängige Variable von T_z aufzufassen.

bleibt. Schichten, deren Substrattemperaturen bis 250°C betragen, zeigen unabhängig von der Zylindertemperatur nur einen etwa halb so großen power factor wie der Einkristall. Eine leichte Verbesserung kann bei Substrattemperaturen ab 270°C und Zylindertemperaturen über 300°C registriert werden.

In der Abbildung 5.19 sind alle gemessene (S, σ, R_H) und daraus errechneten Schichtdaten (p_H, μ_H) bei Raumtemperatur, inklusive verfügbarer Referenzdaten aus früheren Arbeiten, gegen die Hallträgerdichte als einzelne Symbole dargestellt. Durchgezogene Linien stellen die berechneten Werte für Seebeckeffekt, Leitfähigkeit, power factor und Beweglichkeit des Einkristalls dar. Die Berechnung selbst erfolgte mit Computerprogrammen [44], die im Wesentlichen numerische Werte der ZAWADSKISCHEN verallgemeinerten Fermi-Dirac-Integrale liefern, welche mit den entsprechenden Formeln (4.30), (4.31), (4.32), die gesuchten Größen liefern.

Die errechnete Trägerdichte des Einkristalls wurde mit den vom Modell [3] gelieferten Struktur Faktoren der Hallkoeffizienten auf die Hallträgerdichte transformiert, um den direkten Vergleich mit den Schichten zu ermöglichen. Der Hallfaktor r_H wurde nach Gleichung (4.33) bestimmt und weicht nur gering von Eins ab (z.B. [31]).

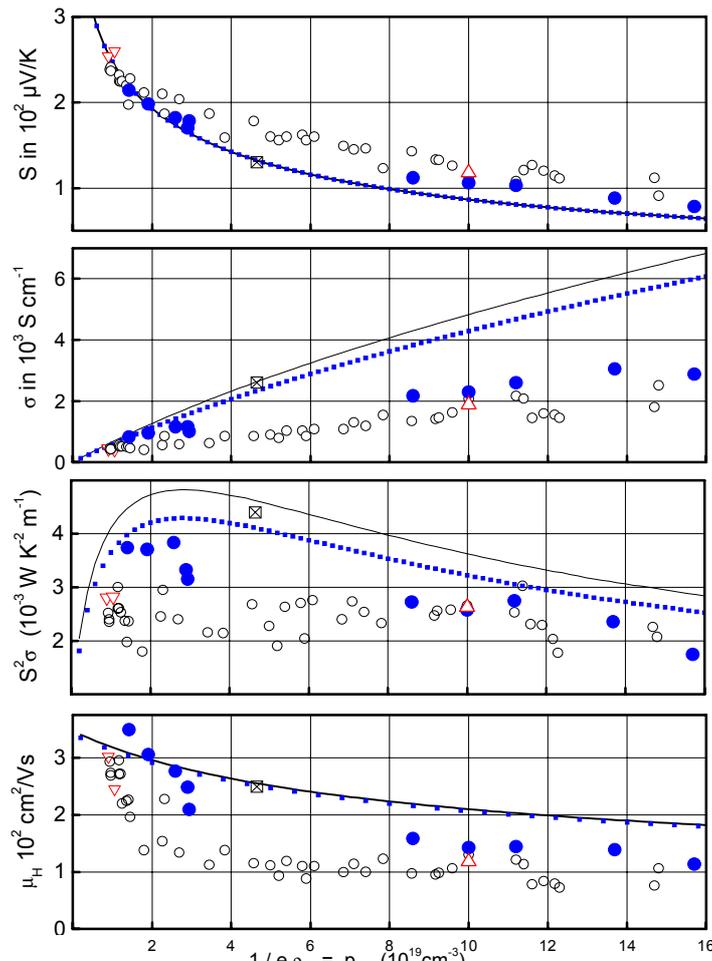


Abbildung 5.19 Seebeckkoeff. S , Leitfähigkeit σ , „power Factor“ $S^2\sigma$, und Hallbeweglichkeit μ_H bei Raumtemperatur gegen die Hallträgerdichte p_H aufgetragen.

○ $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Sputterschichten; ● $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ -Sputterschichten; Δ Sputterschichten [49]; ▽ flash evaporated [14];
 ☒ Einkristallmesswerte für Modell in [3]
 — ($x=0,75$) und --- ($x=0,85$) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Einkristallmodell [3]

Schicht wurde mit $T_s=260^\circ\text{C}$, $T_z=380^\circ\text{C}$ hergestellt und 10h bei 350°C getempert. Die höchsten Beweglichkeiten erreicht man nur mit der Hilfe des beheizten Zylinders (s. Tabelle 5.3).

Die theoretische Kurve des power factors hat einen Maximalwert von $4,8 \text{ mW/K}^2\text{m}$ (experimentell in [21] $4,79 \text{ mW/K}^2\text{m}$) bei einer Hallträgerdichte $p_H=2,9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Der Beweglichkeitsanstieg erfolgt damit bei zu kleiner Trägerdichte (resultierend in zu kleiner Leitfähigkeit), um auf den power factor entscheidenden Einfluss auszuüben. Kleine Trägerdichte heißt aber auch ein hoher Telluranteil in den Proben. Das Material befindet sich im Zustandsdiagramm der $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Mischkristalle nahe der tellurseitigen Grenze der δ -Phase. Die tellurseitigen Grenze der δ -Phase lässt sich zu niedrigeren Tellurkonzentrationen (Zusammenhang zwischen Tellurgehalt und Trägerdichte!) verschieben, wenn der Antimonanteil im Mischkristall zunimmt. Zur Veranschaulichung dieses Vorgangs sei auf die Zustandsdiagramme von Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 im Kapitel Theorie verwiesen. Wenn sich in den $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Schichten die Beweglichkeit an der Te-Grenze der δ -Phase dem

Man erkennt die geringe Abweichung der Werte der Seebeckkoeffizienten von Schichten und Einkristallmodell. Die Seebeckkoeffizienten liegen bei höherer Trägerdichte leicht über dem Einkristallmodellwerten. Des Weiteren lassen sich im Bereich großer Trägerdichten erheblich schlechtere Leitfähigkeiten in den Schichten finden. Die Schichtleitfähigkeiten steigen nur rund ein Drittel so stark mit der Ladungsträgerdichte an. Die Hallbeweglichkeit der Schichten ist für Hallträgerdichten $p_H > 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ etwa um einen Faktor 2 bis 2,5 niedriger als modellierte Einkristallwerte. Überraschender Weise nähern sich die Werte der Schichten bei geringeren Hallträgerdichten $p_H < 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ den theoretischen Werten. Besonders deutlich wird ein starker Anstieg der Hallbeweglichkeit. Die höchste Hallbeweglichkeit bei 300K einer $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Probe ergab sich zu $295 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($p_H=1,2 \text{ cm}^{-3}$). Die

Einkristallwert nähert, könnte dies auch bei anderen Mischkristallzusammensetzung der Fall sein. Es wurde daher ein Target der Zusammensetzung $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3+20\text{at\%Tellur}$ gefertigt und versucht die optimalen Parameter der Deposition zu finden. Das Resultat wird ebenfalls in Abbildung 5.19 dargestellt (ausgefüllte Kreise) und kommt dem angestrebten Ziel der Angleichung der thermoelektrischen Eigenschaften der Schichten und des optimierten Einkristallmaterials recht nahe. Ungefähr 89% des power factors eines $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ -Einkristalls (berechneter Wert) bei Raumtemperatur werden bei einer Hallträgerdichte von $p_H=2,68\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ erreicht. Der Seebeckkoeffizient und die Leitfähigkeit liegen mit $182\mu\text{V/K}$ und 1150S/cm dicht an der $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Einkristallreferenz von [21] ($185\mu\text{V/K}$; 1400S/cm). Die dazugehörige Probe wurde, wie auch die beste Schicht (größter power factor) der Zusammensetzung $x=0,75$, bei $T_S=260^\circ\text{C}$; $T_Z=380^\circ\text{C}$ hergestellt, wurde jedoch nur 1h bei 350°C getempert. Die Modellparameter wurden aus [3] entnommen. Für die Mischkristalle mit $x=0,75$ und $x=0,85$ liefert diese Referenz (Tab 5.4) :

Parameter	$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$	$(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$
Zustandsdichtemasse in Elektronenmassen m_d/m_e	0,93	0,93
Hallstrukturfaktor B_{eff} für $\rho_{123}(\vec{j} \perp \vec{c} \parallel \vec{B})$	0,66	0,73
Effektive Bandkantenmasse	0,13	0,12
Relaxationszeitfaktor (bei 300K) τ_0 in $10^{-24}\text{W}^{1/2}\text{s}^{3/2}$	2,8	2,3

Tabelle 5.4 Parameter für die Berechnung des Einkristallmodells aus [3]; reine Streuung an akustischen Phononen

5.5 Temperaturverläufe der Transportgrößen von $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Halbleiterschichten

5.5.1 Annahmen von Korngrenzensteuerung als zusätzlicher Streumechanismus

Zur Abgrenzung möglicher Ursachen der Unterschiede der Leitfähigkeiten σ und der Beweglichkeiten μ in den Schichten und im Einkristall ist es günstig, die Temperaturverläufe dieser Größen zu untersuchen. Dazu seien $\sigma(T)$, $\mu(T)$ zweier $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Proben und zweier $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ -Proben in Abbildung 5.21, 5.22 dargestellt. Dabei wurden für $x=0,75$ und $x=0,85$ je eine Probe mit Eigenschaften am theoretischen Limit (s. Abbildung 5.19) bei Hallträgerdichten um $1,2\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ bzw. $2,7\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ und je eine Probe nahe der Mitte des dargestellten Trägerdichtebereiches um $8,3\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ bzw. $8,4\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ausgesucht.

Im hier herangezogenen Einkristallmodell wird nur die Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen betrachtet (siehe Theorie). Geht man davon aus, dass in den Kristalliten die Bandstruktur und damit die Ladungstransporteigenschaften der Einkristalle vorhanden sind, so kann man versuchen, die niedrigeren Beweglichkeiten in den Schichten durch zusätzliche Streumechanismen an Korngrenzen und die Streuung an der Oberfläche zu beschreiben. Letztere ist kaum von Bedeutung,

da die Schichtdicken ($\approx 1..2\mu\text{m}$) groß gegen die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger im Einkristallmaterial sind [34]. Die reziproke gesamte Relaxationszeit ergibt sich aus der Summe der reziproken Relaxationszeiten von Korngrenzenstreuung und der im Einkristall als dominierend angenommenen Streuung an akustischen Phononen.

Bei VÖLKLEIN [32] wird für $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten auf Grundlage des MAYADAS-SHATZKES-Modells [33] ein Modell zur Korngrenzenstreuung vorgestellt, welches durch FAUST [34] auf $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ im Rahmen eines Eital-Einvalenzband-Modells unter Anwendung des ZAWADSKIschen Formalismus für die verallgemeinerten Fermi-Dirac-Integrale übertragen und in ein Computerprogramm umgesetzt wurde. Der Sechstal-Struktur wurde durch die Verwendung der Zustandsdichtemasse $m_d=0,93m_e$ aus [3] Rechnung getragen.

VÖLKLEIN [32] passt die Streupotentiale, die die Form von δ -Funktionen an den Korngrenzen haben sollen, an die von ihm gemessenen Schichtwerte an. Damit erhält man zusätzlich zur Streuung innerhalb der Kristallite an akustischen Phononen eine Streuung an den Korngrenzen, die in einer neuen Gesamtrelaxationszeit Ausdruck finden. Die FAUSTsche Modellrechnung lässt Oberflächenstreuung aus oben genanntem Grunde außer Acht. Weitere Einzelheiten zu diesem Modell sind ebenda in [34] und in [35] zu finden und sollen hier nicht noch einmal dargestellt werden.

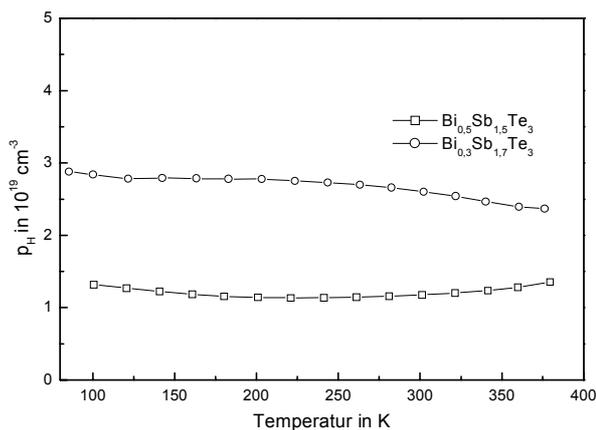


Abbildung 5.20 Nahezu konstante Hallträgerdichten der Proben der Zusammensetzung $x=0,75$ und $0,85$ mit dem jeweiligen höchsten erreichten „power factor“ $S^2\sigma$.

In den vorliegenden Schichten zeigte sich eine näherungsweise konstante Hallträgerdichte (Abbildung 5.20) über das gesamte vermessene Temperaturintervall. Daraus folgte für die Rechnungen die Annahme konstanter Trägerkonzentration $p(T)=\text{const.}$ statt konstanter Fermieenergie ($E_F=E_F(T)$). Das Computerprogramm musste dahingehend modifiziert werden, da es nur konstante Fermieenergien einzugeben erlaubte.

Im Folgenden sollen die gewonnenen experimentellen Daten in den Abbildungen

5.21, 5.22 mit Modellrechnungen nach [34] verglichen werden. Als Orientierung für die Streupotentiale diene der von VÖLKLEIN angegebenen Wert von $1\text{meV}\cdot\mu\text{m}$, der auch bei FAUST als solcher Verwendung findet [34]. Die Hallbeweglichkeiten wurde im Programm nach der Berechnung der Beweglichkeiten μ mit $\mu_H \approx \mu \cdot r_H \cdot B_{\text{eff}}$ bestimmt (s. auch Gleichung 3.16), um einen direkten Vergleich mit den Messdaten zu ermöglichen. Anschliessend wurde die Leitfähigkeit berechnet, um einen zusätzlichen Vergleich mit einer nicht über den Halleffekt ermittelten Größe zu haben.

Die Transporteigenschaften der Schichten, die dicht an den theoretischen Kurven aus Abbildung 5.19 liegen, liegen auch mit ihrem Temperaturverlauf nahe den berechneten Kurven für reine

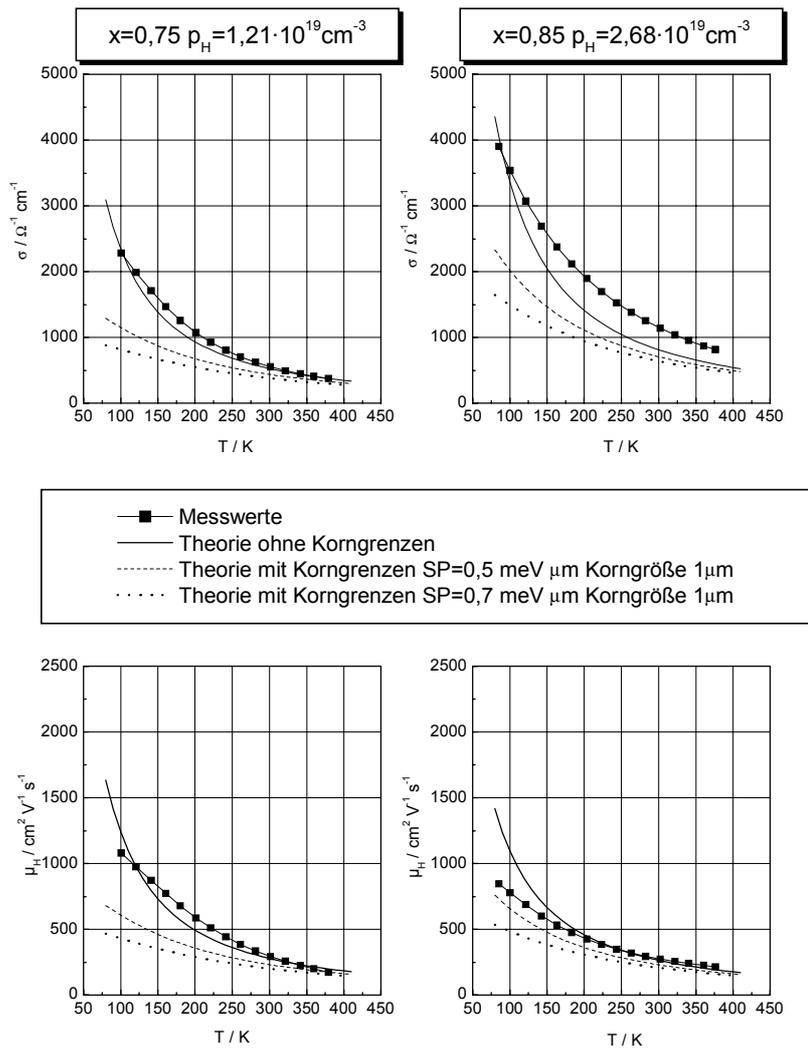


Abbildung 5.21 Zur Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Hallbeweglichkeit einer Schicht mit $x=0,75$ links ($T_s=260^\circ\text{C}$, $T_z=380^\circ\text{C}$, getempert 10h 350°C) ; und einer Schicht mit $x=0,85$ ($T_s=260^\circ\text{C}$, $T_z=380^\circ\text{C}$, getempert 1h 350°C) rechts. Beide Schichten werden durch Datenpunkte nahe der berechneten Kurven in Abb 5.19 repräsentiert. Modellparameter der Berechnungen siehe Tabelle 5.3

Streuung an akustischen Phononen ohne zusätzliche Streumechanismen. Diese Schichten gehören zu niedrigen Trägerdichten um $2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

Weichen die Werte merklich von den berechneten Kurven ab, so kann die Verschlechterung der Leitfähigkeit („Problemgröße“ im power-factor) mit zusätzlicher Streuung an Korngrenzen mit Streupotentialen zwischen $0,5 \text{meV} \cdot \mu\text{m}$ und $1,5 \text{meV} \cdot \mu\text{m}$ erklärt werden. Die etwas ungenaue Quantifizierung liegt in der Modellierung einer Eintalstruktur selbst und in der Tatsache begründet, dass Korngrenzenstreuung nicht die einzig mögliche Ursache einer Trägerbeweglichkeitsabnahme ist. Denkbar ist ebenfalls eine Änderung der Bandstruktur in den Kristalliten durch schichtinterne Verspannungen und Verunreinigungen. Die Bandstruktur in den Kristalliten wurde der Einkristallbandstruktur gleichgesetzt.

Das Modell der Korngrenzenstreuung als zusätzlicher Streumechanismus beschreibt den beobachtbaren Trend der Schichteigenschaften. Die Annahme von Streupotentialen an den

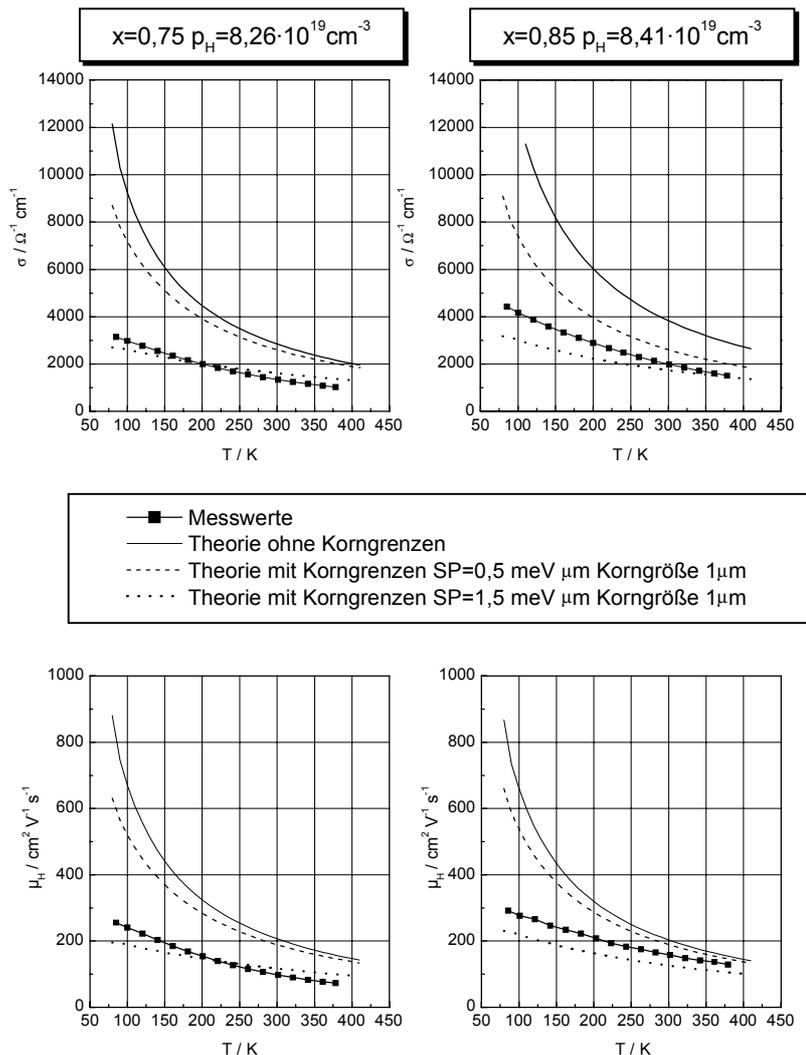


Abbildung 5.22 Zur Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Hallbeweglichkeit einer Schicht (links) mit $x=0,75$ ($T_S=250^\circ\text{C}$, $T_Z=325^\circ\text{C}$, getempert 10h 350°C) und einer Schicht (rechts) mit $x=0,85$ ($T_S=250^\circ\text{C}$, $T_P=325^\circ\text{C}$, getempert 1h 350°C). Beide Schichten werden durch Datenpunkte bei $p_H \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Abb 5.19) repräsentiert.

Modellparameter der Berechnungen siehe Tabelle 5.3

Korngrenzen lässt jedoch die Frage ihrer Entstehung und ihrer mikroskopischen Wirkungsweise offen. Das Wissen darum könnte für die Schichtherstellung von großem Nutzen sein.

5.5.2 Mögliche Interpretation des Zusammenhanges von Streupotentialen und Tellurkonzentration

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen (s. Abb. 5.1) zeigten die stärkste Vorzugsorientierung der Kristallite der Schichten, wenn diese bei Substrattemperaturen um 260°C hergestellt wurden. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist bei diesen Schichten eine Unterscheidung der einzelnen Kristallite gut möglich. Die Kristallitgröße ist eher von der Substrattemperatur abhängig, als vom nachträglichen Temperprozess (Abschnitt 5.1). Auf Grund der besseren Transporteigenschaften kann man vermuten, dass der Temperprozess die atomare Struktur verändert. Denkbar ist eine Diffusion der Telluratome von den

Korngrenzen und in die Korngrenzen, wobei sichtbare Strukturveränderungen nicht wahrgenommen werden können. Wachsen Schichten um $T_s=300^\circ\text{C}$ werden Korngrenzen im Elektronenmikroskop zunehmend unsichtbar (s. Abb. 5.3, 5.4). Die Textur zeigt aber durchaus verschiedene Orientierungen von Kristalliten. Insgesamt sind diese ungeordneter orientiert als bei $T_s=260^\circ\text{C}$ (Ausprägung des (1 0 5) Reflexes). Da die Röntgendiffraktometrie der Schichten fast nur die Reflexe der hexagonalen δ -Phase des Mischkristallsystems $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ zeigt, kann vom Vorliegen eines polykristallinen $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Materials ausgegangen werden. Die Differenzen zum Einkristallmodell sind dann auf die Polykristallinität zurückzuführen, manifestiert in zusätzlichen Streumechanismen an den Korngrenzen.

Geht man weiter von Kristalliten mit der Einkristallbandstruktur bei der entsprechenden Zusammensetzung aus, so sind namentlich die Korngrenzen für zusätzliche Streuung der Ladungsträger verantwortlich. Für die Klärung des exakten quantitativen Verlaufs der Beweglichkeiten in den Abbildungen 5.19 bis 5.22 ist die Kenntnis des Aufbaus der Korngrenzen unerlässlich.

Im Falle einer Zusammensetzung an der tellurseitigen Löslichkeitsgrenze der δ -Phase würde durch das Tempern kaum eine Tellurdiffusion in Gang gesetzt. Andererseits ist bei Zusammensetzungen am antimonreichen Rand der δ -Phase eine Anreicherung mit Tellur in den Körnern auf Kosten einer Tellurverarmung an den Korngrenzen möglich. Diese Verarmung würde zu größeren Streupotentialen führen, die die Abnahme der Beweglichkeit und damit der Leitfähigkeit verursachen.

Wohl bekannt ist die starke Segregationsneigung des Tellurs bei der Kristallzüchtung, wobei REINSHAUS [36] eine Ablagerung von elektrisch nicht wirksamen Tellur an Korngrenzen vermutet.

Konzentrationsbestimmungen mit besserer Genauigkeit als die Breite der δ -Phase und gleichzeitig ausreichender lateralen Auflösung sind schwierig, wären jedoch ein Weg, den Einfluss der Korngrenzen zu bestimmen.

5.6 Darstellung und Transporteigenschaften von n-leitenden Schichten

Im Mischkristallsystem $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ wird etwa ab der Zusammensetzung $x \leq 0,5$ die Stöchiometrielinie von der δ -Phase eingeschlossen. Dann kann durch Tellurdotierung der Leitungstyp (p oder n) der Kristalle eingestellt werden, wie am Beispiel für Bi_2Te_3 (Kap. 4) erläutert wurde.

Zur Herstellung eines polykristallinen n-Leiters wurde versucht, die gewonnenen positiven Erfahrungen bei der Herstellung p-leitenden $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ mit $x=0,75$ und $x=0,85$ auf Schichten von Targets aus $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$, $(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_3$, und Bi_2Te_3 mit jeweils 20at% Te-Überschuss zu übertragen. Es stellte sich heraus, dass n-leitende Schichten bei einer Substrattemperatur $T_s=300^\circ\text{C}$ mit Targetzusammensetzungen $x \neq 0$ nicht zu erreichen waren. Hierin wird eine Bestätigung der Vermutung gesehen, dass trotz höherer Zylindertemperaturen ab einer genügend hohen Substrattemperatur Tellurmangel in den Schichten vorherrscht. An der „Grenzzusammensetzung“ $x=0,5$ waren selbst bei moderaten Substrattemperaturen $T_s=250^\circ\text{C}$ keine extrinsisch n-leitenden Schichten herstellbar. Nach dem Tempern der Schichten ist der Seebeckkoeffizient bei einer Proben temperatur von 100K positiv. Mit zunehmender Temperatur erreicht er ein Maximum (bei ca. 200K), das typisch für den Übergang zum intrinsischen Bereich ist und fällt dann monoton ab. Die Hallkoeffizienten sind durchgängig positiv. Erst ab $x \leq 0,25$ und $T_s=220^\circ\text{C}$ gelang die Darstellung n-leitender Schichten mit allerdings unbefriedigenden thermoelektrischen Eigenschaften. Die Leitfähigkeit bei 300K ergab einen für diese Substrattemperatur, ähnlich den p-leitenden Schichten, niedrigen Wert zu 323S/cm . Der Seebeckkoeffizient dazu maß nur $-130\mu\text{V/K}$. Größere Substrattemperaturen ergaben auch hier einen Wechsel des Leitungstyps über den Messtemperaturbereich.

Mit der Verwendung von Bismuttellurid und somit der breitesten n-Leiterzone im Phasendiagramm der Mischkristallreihe $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ gelang die Darstellung n-leitender Schichten bei Substrattemperaturen von 235°C bis 300°C durchgängig. Bismuttellurid gelangte auch bei den später hergestellten Musterbauelementen als n-leitendes Material zur Anwendung.

5.6.1 Röntgendiffraktogramme n-leitender Bismuttellurid-Schichten

Wie in der Abbildung 5.23 zu erkennen, unterscheiden sich die kristallografischen Orientierungen in den Bismuttellurid-Schichten verschiedener Wachstumsparameter deutlicher voneinander, als dies bei den p-leitenden Schichten der Fall ist (s. Abb. 5.1). Mit abnehmender Substrattemperatur weichen die Orientierungen der Kristallite mehr von der (0 0 n)-Richtung ab. Beispielsweise ist die kristallografische c-Achse eines (1 0 10)-orientierten Kristallits um ca. $38,7^\circ$ gegen die Substratnormale verkippt, bei (1 0 5)-Orientierung sind es bereits etwa 58° . Außerdem ist schon bei $T_s=260^\circ\text{C}$ der (1 0 10) Reflex ausgeprägt, was bei den p-leitenden Schichten erst mit der niedrigsten Substrattemperatur geschieht. Der relativ starke (1 0 5)-Reflex, selbst bei $T_s=300^\circ\text{C}$, spricht für eine insgesamt ungeordnetere Orientierung der Kristallite in den n-leitenden Schichten als in p-leitenden Schichten. Sicher hat auch die etwas größere Schichtdicke (p-

Leiter alle ca. $1\mu\text{m}$), die aus der Abbildung 5.23 zu entnehmen, ist einen Einfluss auf die Orien-

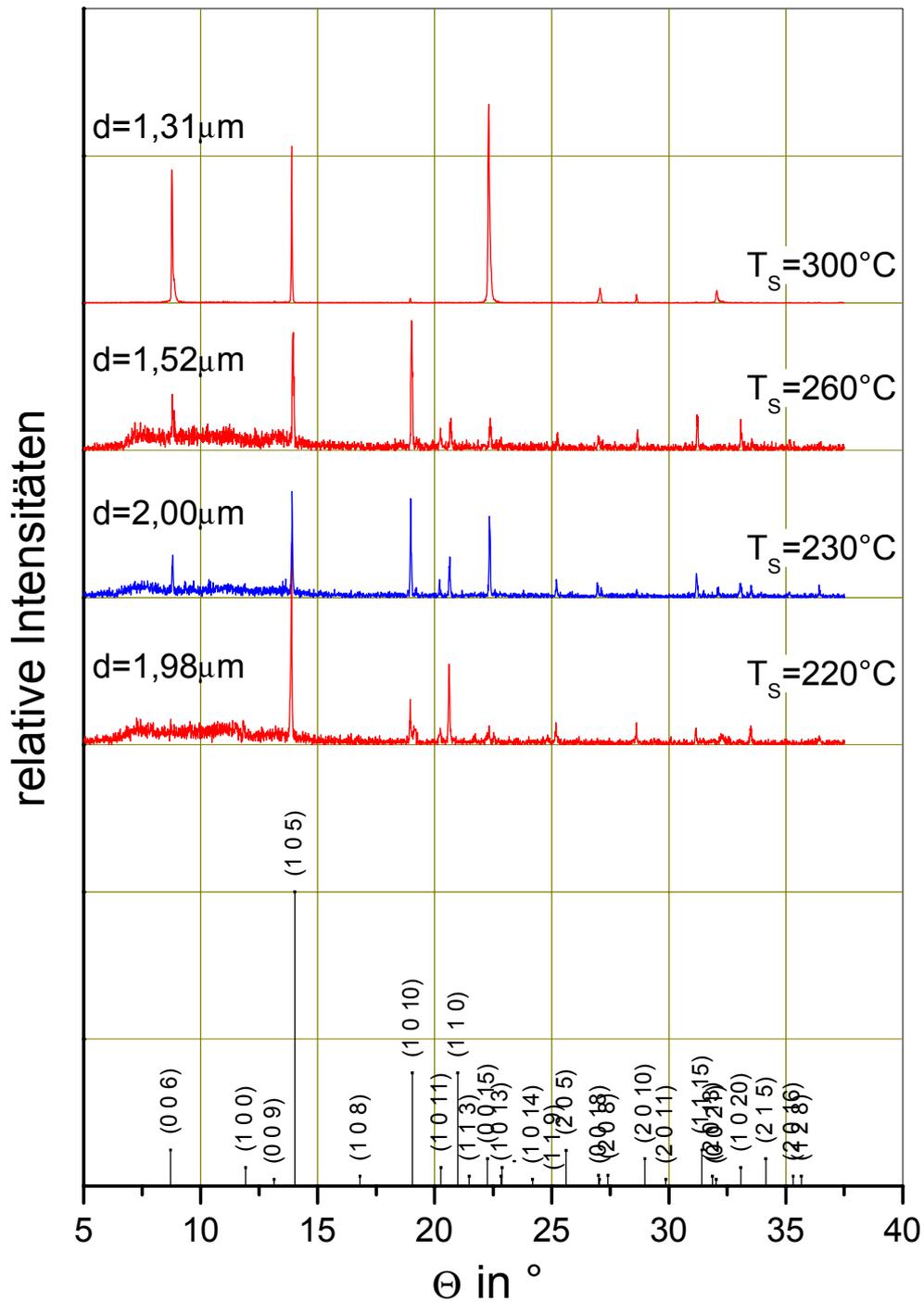


Abbildung 5.23 Röntgendiffraktogramme n-leitender Bi_2Te_3 -Schichten verschiedener Wachstumstemperaturen T_s . Die Dicken d der Halbleiterschichten befinden sich links über den Diffraktogrammen. Das Pulverdiffraktogramm ist [26] entnommen .

terung. Mit steigender Dicke mehren sich die Defekte. Das Wachstum wird ungeordneter und die Textur unschärfer.

5.6.2 Transportgrößen bei Raumtemperatur im Vergleich zum Einkristall

Der Vergleich experimenteller Messwerte der n-leitenden Schichten bei 300K, mit der „Traveling Heater Method“ (THM)-gezüchteter Bi_2Te_3 -Einkristalle [37], soll auf ähnliche Weise wie bei den p-leitenden Schichten erfolgen. Das hieße, gemäß Abbildung 5.19, die Abhängigkeiten der gemessenen Transportgrößen gegen die Hallträgerdichte ρ_H aufzutragen. Die Schwierigkeit besteht in der wesentlich stärkeren Anisotropie des Hallkoeffizienten und der Leitfähigkeit des n-Leiters verbunden mit der gemischten Orientierung der Kristallite in der Schicht. Die p-leitenden Schichten weisen bis auf solche mit $T_S=220^\circ\text{C}$ eine starke (0 0 n)-Textur auf. Zudem betragen nach [3] das Anisotropieverhältnis der Hallkoeffizienten ρ_{312}/ρ_{123} für $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ lediglich 1,32, das Anisotropieverhältnis der Leitfähigkeiten $\sigma_{11}/\sigma_{33}=2,3$. Die Textur und kleine Anisotropie der Hallkoeffizienten rechtfertigte die äquivalent Verwendung von Trägerdichte und Hallträgerdichte als Abszisse der Transportgrößen für den p-Leiter (Abb. 5.19).

Das Verhältnis ρ_{312}/ρ_{123} für n- Bi_2Te_3 ist etwa zwei und für die Leitfähigkeiten gilt $\sigma_{11}/\sigma_{33}=4,2$ (nach [45]). Für den Fall der n- Bi_2Te_3 -Schichten ($T_S \leq 260^\circ\text{C}$) sei hier regellose Orientierung angenommen, was im Hinblick auf die Röntgendiffraktogramme gerechtfertigt scheint. Nach [15] kann dann eine Richtungsmittelung der Hallkoeffizienten der Kristallite einer Schicht erfolgen und ein effektiver Hallkoeffizient B_{eff} der polykristallinen Schicht abgeschätzt werden.

Es ergibt sich für regellose Orientierung der Kristallite $B_{\text{eff}} \approx (0,71 \pm 0,12) \cdot \rho_{312}$.

Der Hallstrukturfaktor (vgl. Formel (4.32)) für ρ_{312} des n- Bi_2Te_3 ist in der Literatur [45] mit $B_{\text{eff}}=0,67$ angegeben. Der Korrekturfaktor zur Ermittlung der Trägerdichte aus den Hallträgerdichten ρ_H liegt damit im Intervall [0,4; 0,56]. Der Einfachheit halber sei für diesen Korrekturfaktor 0,5 angenommen. Die Trägerdichte n liegt also für die n-leitenden Schichten mit $T_S \leq 260^\circ\text{C}$ nahe bei $n=0,5n_H$. Für den Hallfaktor r_H (Formel (4.32)) wurde $r_H=1$ angenommen [31].

Die Bi_2Te_3 -Schicht mit $T_S=300^\circ\text{C}$ ist stark (0 0 n) texturiert. Trotz des deutlichen (1 0 5)-Reflexes sind hier die Intensitäten der (0 0 n) Reflexe gegenüber dem Pulverdiffraktogramm wesentlich stärker. Der Hallstrukturfaktor für den entsprechenden Hallkoeffizienten ρ_{123} ist $B_{\text{eff}}=0,33$ [45].

Entsprechend diesen Vorbemerkungen wurden die gemessenen Hallträgerdichten auf die Trägerdichten transformiert. Die gemessenen Transportgrößen der n-leitenden Schichten sind mit den Literaturdaten der Einkristalle aus [37] in der Abbildung 5.24 dargestellt. Seebeckkoeffizient, Leitfähigkeit, Hallträgerdichte und Trägerdichte für die Schichten können Tabelle 5.5 entnommen werden.

T_S in $^\circ\text{C}$	S in $\mu\text{V/K}$	σ in S/cm	μ_H in cm^2/Vs	n_H in 10^{19}cm^{-3}	n in 10^{19}cm^{-3}
220	-115	378	61	3,84	1,92
230	-121	856	108	4,94	2,47
260	-138	807	118	4,28	2,14
300	-88	270	19,5	8,63	2,85

Tabelle 5.5 Transportgrößen der gesputterten n- Bi_2Te_3 -Schichten. (Trägerdichte $n=n_H \cdot r_H \cdot B_{\text{eff}}$ s. Text)

Die ermittelten Seebeckkoeffizienten der Schichten erreichen etwa 50% der Einkristallwerte. Die Hallbeweglichkeiten μ_H bei vergleichbaren Trägerdichten sind etwa um den Faktor 1,5 bis 2 kleiner.

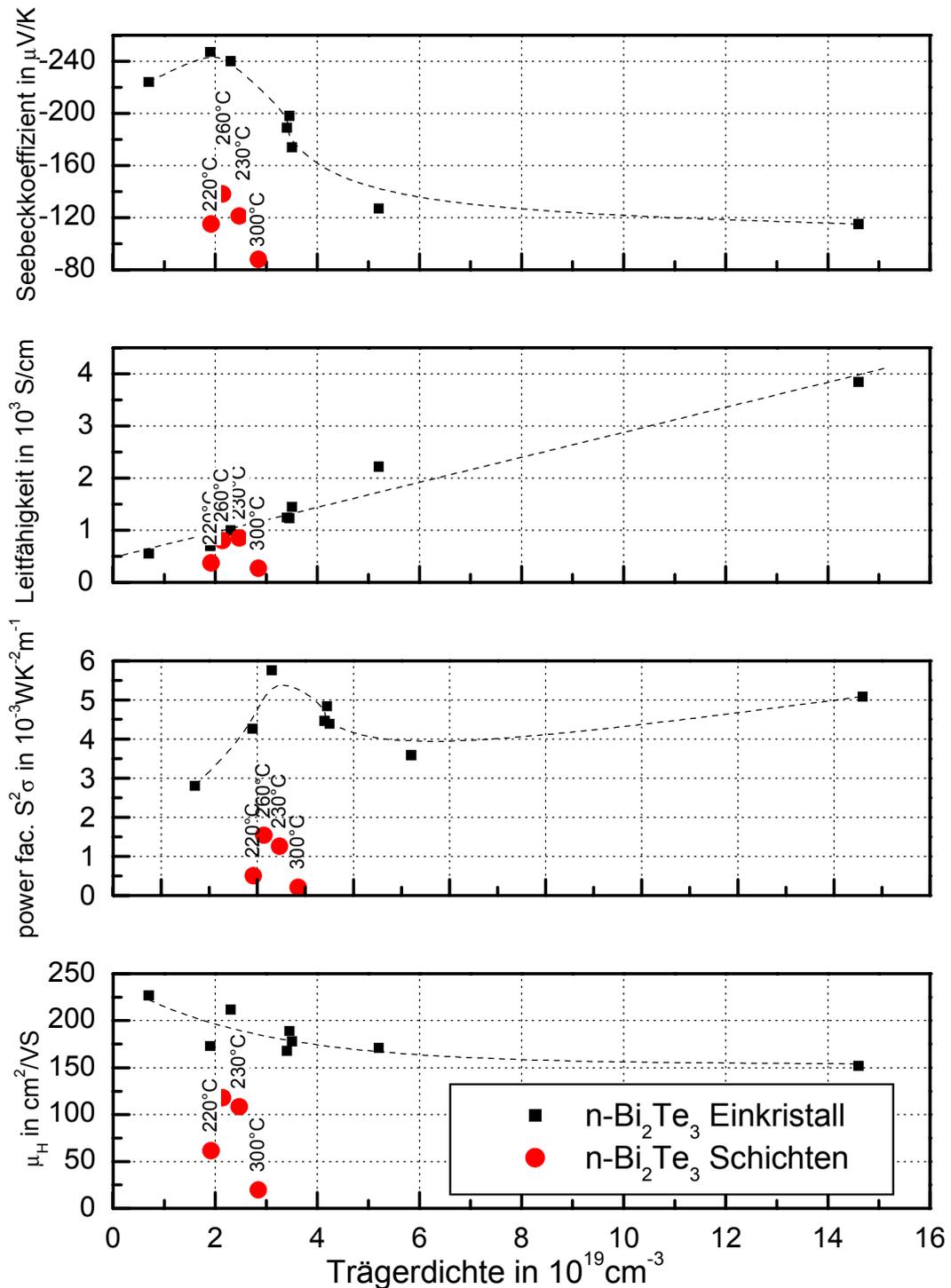


Abbildung 5.24 Bei 300K gemessene Transportgrößen der n-Bi₂Te₃-Sputterschichten und experimentelle Einkristallwerte aus [37]. Die Substrattemperaturen befinden sich an den Messpunkten der Schichten. Die Schichten wurden 5h bei 350°C getempert.

Bei 100K gibt es diesbezüglich wesentlich größere Unterschiede (Schicht mit $T_s=260^\circ\text{C}$: $\mu_H(100\text{K})=225\text{cm}^2/\text{Vs}$; Einkristall nach [37] $\mu_H(100\text{K})\approx 1300\text{cm}^2/\text{Vs}$). Aus den Betrachtungen zu Korngrenzenstreuung ist dieses Verhalten für höhere Trägerdichten im p-Leiter ebenfalls bekannt (s. Kap. 5.5.1).

p-Schichten zeigen bei Leitfähigkeiten vergleichbar den Einkristallwerten kleinere Seebeckkoeffizienten als Einkristalle (vgl. Abb. 5.12). Dieses Verhalten findet sich auch bei den n-leitenden Schichten.

Die besten thermoelektrischen Eigenschaften der n-leitenden Schichten treten in der Nähe der optimalen Trägerdichte bei etwa $2\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ auf. Allerdings ist der power factor der besten Schichten nur ungefähr 1/4 des Einkristallwertes. Auf Grund der geringen Anzahl der Daten ist nicht sicher, ob die thermoelektrisch beste, n-leitende Schicht wirklich ein Maximum des power factors auf niedrigerem Niveau darstellt.

Es sind Bi_2Te_3 -Schichten mit $S(300\text{K})=-137,3\mu\text{V}/\text{K}$; $\sigma(300\text{K})=807\text{S}/\text{cm}$; $\mu_H(300\text{K})=118\text{cm}^2/\text{Vs}$ hergestellt worden. Damit sind sie nicht wesentlich schlechter als flash-verdampfte joddotierte $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ -Schichten in [14] mit $S(300\text{K})\approx -180\mu\text{V}/\text{K}$; $\sigma(300\text{K})\approx 860\text{S}/\text{cm}$; $\mu_H(300\text{K})\approx 150\text{cm}^2/\text{Vs}$, deren Selengehalt besondere Rücksichtnahme bei der Herstellung erfordert (biologische Gefährdung!).

Im Wesentlichen scheinen die bei den n-leitenden Schichten auftretenden Probleme ähnlich denen der p-leitenden Schichten, bei denen das Trägerdichteoptimum nicht am linken Rand der δ -Phase liegt (s. Abb. 5.19).

Es wird die optimale Trägerdichte für Einkristalle erreicht und trotzdem bleibt die entscheidende Größe power factor deutlich unter den Einkristallwerten. Hier sind entsprechende weitere Untersuchungen eventuell in Richtung der schon beim p-Leiter angedeuteten Streumechanismen nötig (s. Abschnitt 5.5.2).

6. Applikationsmuster

In der Einleitung zu dieser Dissertationsschrift wurde bereits auf mögliche Anwendungen der dargestellten $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Schichten verwiesen. Daher ist es folgerichtig und auch erklärtes Ziel der Arbeiten gewesen, Applikationsmuster mit den optimierten Halbleiterschichten zu entwerfen und herzustellen. Die folgenden Kapitel sind der Optimierung der Geometrie der Generatoren unter dem Aspekt des maximalen Leistungstransfers und der Kühlerstruktur unter dem Aspekt der maximalen Temperaturdifferenz gewidmet. Die Rechnungen lehnen an [38] und [50] an. Dort werden Möglichkeiten zur Leistungsoptimierung „klassischer“ Thermogeneratoren auf Volumenmaterialbasis behandelt. Während in [38] die elektrisch verursachten Wärmeströme (Peltier, Joule) in den Thermoelementen nicht betrachtet werden, erkennt Bechstein [39] bei optimierter elektrischer verfügbarer Leistung einen „thermischen Anpassungsfall“ in Analogie zur elektrischen Leistungsanpassung im Stromkreis. Vor der Vorstellung der Messergebnisse an den Applikationsmustern, sollen in diesem Kapitel die Ausgangspunkte und Modelle der Geometrie-Berechnung zusammengefasst und dargelegt werden. Die anschließende Abschätzung zeigt einen simplen Weg zur Strukturoptimierung unter bestimmten Bedingungen.

6.1 Thermogeneratoren

6.1.1 Zur Elektrischen Leistung von Thermogeneratoranordnungen

Als Thermogeneratoren werden Bauelemente bezeichnet, die einen Wärmestrom P_t unter Nutzung des Seebeckeffektes in elektrische Leistung umsetzen. Abbildung 6.1a) zeigt schematisch einen Thermogenerator mit direkter Ankopplung der Wärmereservoirs an die aktiven Elemente (p,n-Schenkel). Die Wärmereservoirs sollen die Temperaturen T_1 und T_0 mit $T_1 > T_0$ besitzen. Die Spannung an einem solchen Generator (wie auch Abb. 6.1b) hängt neben den Materialeigenschaften und der Temperaturdifferenz $T_1 - T_0$ von der Anzahl der elektrisch in Reihe geschalteten Schenkel bzw. Schenkelpaare (Thermoelemente) ab. In Abbildung 6.1 ist ein Schenkelpaar dargestellt. Wird ein Lastwiderstand R_L angeschlossen, so liefert der Thermogenerator eine elektrische Leistung P_e . Im Falle des idealisierten Generators (Abb. 6.1a) erzeugt die vorhandene Temperaturdifferenz $\Delta T_V = T_1 - T_0$ eine Thermospannung $(S_p - S_n)\Delta T_V$. Gleichung (6.1) drückt aus, wie bei dieser Temperaturdifferenz die elektrische Leistung P_e an einem Lastwiderstand R_L für $R_L = R_i$ (elektrische Anpassung) lediglich vom inneren Widerstand R_i des aktiven Materials - abhängt.

$$P_e = \frac{\left((S_p - S_n)\Delta T_V\right)^2}{4R_i} \quad (6.1)$$

R_i bezieht sowohl den spezifischen elektrischen Widerstand als auch Querschnittsfläche A und Länge der Schenkel l_H , d.h. Geometrieparameter, mit ein. Zu den elektrischen und thermischen

Verhältnissen an einem Thermogenerator nach Abb. 6.1a) findet man detaillierte Beschreibungen z.B. in [53].

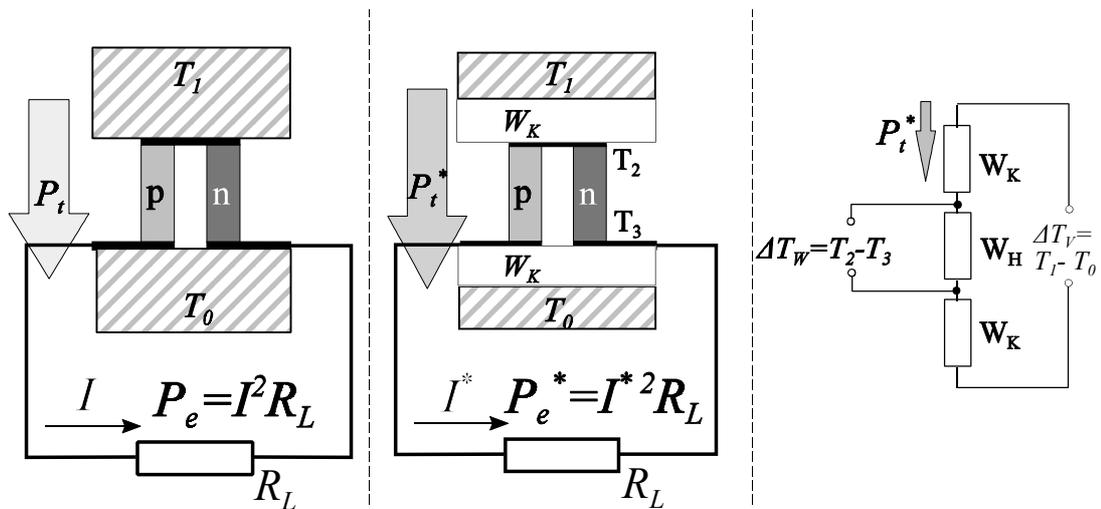


Abb. 6.1a)

Schema eines idealen Thermogenerators (direkter Wärmekontakt der Reservoirs T_1, T_0 mit den p,n-Schenkeln

b)

Schema eines Thermogenerators mit Wärmekontaktwiderständen W_K * zur Unterscheidung von 6.1a)

c)

elektrischen Ersatzschaltbild der Wärmewiderstände in b) W_H ist der Wärmewiderstand der Halbleiterschlenkel

Verringert man die Länge l_H , so wird der Innenwiderstand R_i des Thermoelementes verringert und der Wärmestrom P_t durch das Thermoelement wächst an. Nach Gleichung 6.1 führt der kleinere Innenwiderstand zur Erhöhung der elektrischen Leistung am Lastwiderstand im Anpassungsfall. Im Grenzfalle $l_H \rightarrow 0$ wäre die Leistung unendlich hoch, was eine unrealistische Situation darstellt [38]. Ein realistischeres Bild der Verhältnisse wird mit Abbildung 6.1b) gezeigt. Die Ankopplung der Wärmereservoirs erfolgt über zusätzliche Wärmewiderstände (Ankopplungswiderstände). Wie im elektrischen Ersatzschaltbild (Abb. 6.1c)) der Wärmewiderstände dargestellt, ist die Temperaturdifferenz der Reservoirs nicht am aktiven Material vorhanden. $\Delta T_w = T_2 - T_3$ am aktiven Material sei als wirksame Temperaturdifferenz bezeichnet. Verringert man nun die Schenkellänge, so wird ΔT_w bei konstantem ΔT_v geringer, da der Wärmestrom über die Ankopplungswärmewiderstände begrenzt wird (s. auch Abb 6.1c)). - Die Thermospannung nimmt ab. Der Innenwiderstand R_i nimmt aber auch ab, so dass für die elektrische Leistung P_e am Lastwiderstand R_L im Anpassungsfall ein Maximum bei einem bestimmten l_H existieren muss. Dieses Maximum der elektrischen Leistung im Anpassungsfall (für Abb. 6.1b) eines thermoelektrischen Dünnschicht-Generators wird im nächsten Abschnitt berechnet.

6.1.2 Geometrie-Optimierung nach maximaler verfügbarer Leistung

Die verfügbare Leistung eines Generators ist definiert als die maximale Leistung am Lastwiderstand. Die maximale Leistung ergibt sich bekanntlich, wenn der Lastwiderstand an den Innenwiderstand des Generators angepasst ist. Wenn also hier von maximaler verfügbarer Leistung gesprochen wird, so soll mit dieser Formulierung deutlich werden, dass das gesamte Generator-Design auch hinsichtlich seiner thermischen Verhältnisse optimiert werden muss.

Das gesamte Bauelement des thermoelektrischen Dünnschichtgenerators besteht aus einer Anordnung der aktiven Schenkel in einer Reihe nach Abb. 6.2. Die Größe der Schenkel der

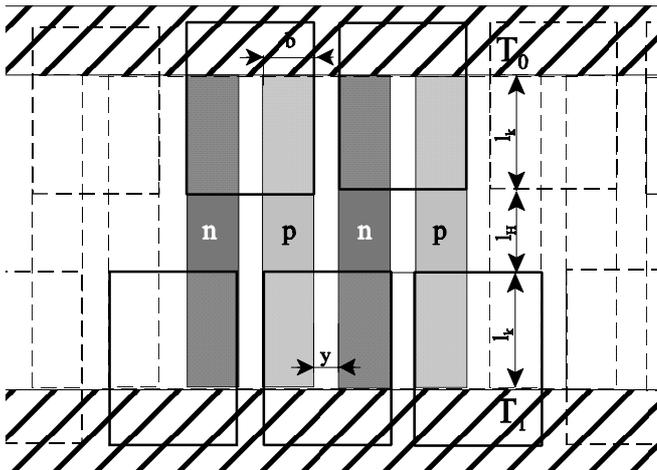


Abbildung 6.2 prinzipielles Design des Dünnschicht-Thermogenerators. Die die p,n-Schenkel überlappenden Flächen stellen die Metallkontaktschichten dar. Nach Links und Rechts kann entsprechend fortgesetzt werden. Schraffiert sind die Bereiche der Wärmereservoirs.

Thermoelemente werden durch die kleinste herstellbare Strukturausdehnung bestimmt. Die Leerlaufspannung des Generators wird (abgesehen von Materialparametern) mit der Schenkelzahl festgelegt. Die maximal mögliche Anzahl der Schenkel ergibt sich, bei endlicher Substratausdehnung, durch deren Breite und Abstand. Damit ist die Leerlaufspannung des Thermogenerators technologisch nach oben begrenzt. Für eine gewünschte Leerlaufspannung kann daher zur Optimierung der Leistungsabgabe im

Anpassungsfalle nur das Verhältnis von Kontakt- und Schenkellänge l_K/l_H variiert werden, wenn alle Schicht- und Substratdicken konstant bleiben. Man hat die gleiche Situation wie in Abb 6.1b) nur mit Berücksichtigung der Wärmeleitung des Substrates.

Anhand der Abbildungen 6.2 und 6.3 sollen die Voraussetzungen und Bezeichnungen des Modells zur Optimierung der Generatorgeometrie erläutert werden.

In den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind die geometrischen Größen:

b	-	Schenkelbreite
l_K	-	Länge der Kontaktsschicht
l_H	-	aktive Länge der Halbleiterschicht
y	-	Abstand der Schenkel
d_H	-	Schichtdicke des Halbleiters
d_S	-	Schichtdicke des Substrates
d_K	-	Schichtdicke der Metallkontakte

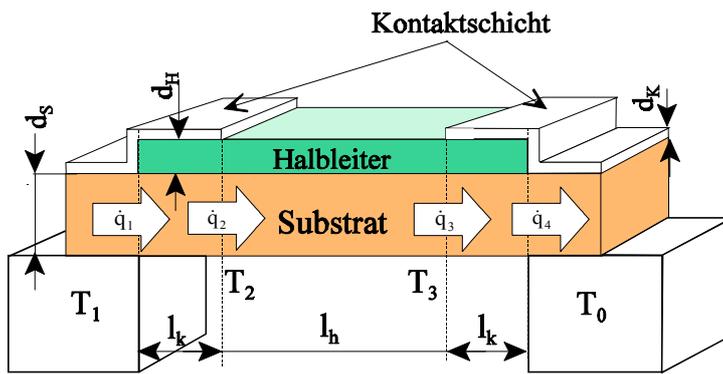


Abbildung 6.3 Modell des Dünnschichtgenerators (ein Schenkel). Unter dem Substrat befinden sich die Wärmereservoirs auf den Temperaturen T_1 und T_0 . Bei den später realisierten Generatoren ist das Substrat ca. 40 mal so dick wie der Halbleiter.

Die anderen Bezeichner sind:
 T_0, T_1 - Temperatur des kalten bzw. des warmen Temperaturreervoirs,
 T_2, T_3 - Temperaturen an der aktiven Halbleiterschicht,
 $\dot{q}_{1..4}$ - Wärmeströme durch die entsprechenden Abschnitte.

Für Seebeckkoeffizient, elektrische und thermische Leitfähigkeit werden für p- und n-Leiter betragsmäßig gleiche Werte angenommen, so dass die

Betrachtung auf einen kontaktierten Generator- Schenkel beschränkt werden kann.

Es soll weiterhin gelten:

- Die Kontaktschicht selbst habe einen vernachlässigbar kleinen Widerstand.
- Die Überlappung Metall-Halbleiter habe einen vernachlässigbar kleinen Widerstand.
- Die Temperaturdifferenz zwischen warmer und kalter Seite am thermoelektrisch aktiven Material sei klein (max. 20K).
- Die Isothermen des Temperaturfeldes entlang der l_k und l_H seien ausschließlich senkrecht zum Substrat.
- Materialgrößen sowie Schicht- und Substratdicken seien konstant, so dass die maximale verfügbare Leistung nur von l_H/l_k abhängt.
- $l_k = \text{const.}$ (Die Extremalstelle bei einem bestimmten Verhältnis $x = l_H/l_k$ ist nicht davon abhängig ob l_H, l_k oder beide variiert werden. Allein das Verhältnis ist ausschlaggebend)

Mit diesen Voraussetzungen gilt für die Wärmeströme $\dot{q}_{1..4}$ in Abb. 6.3: 1

$$\dot{q}_1 = K_K (T_1 - T_2) \quad (6.2)$$

$$\dot{q}_2 = S I T_2 + K_H (T_2 - T_3) - \frac{I^2 R_H}{2} \quad (6.3)$$

$$\dot{q}_3 = S I T_3 + K_H (T_2 - T_3) + \frac{I^2 R_H}{2} \quad (6.4)$$

$$\dot{q}_4 = K_K (T_3 - T_0) \quad (6.5)$$

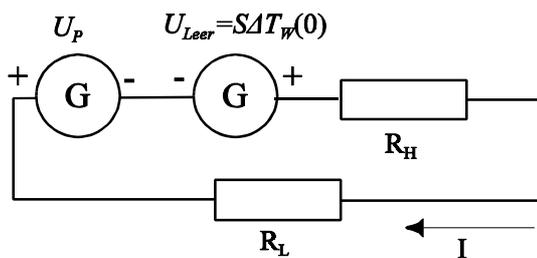
K_H und K_K sind die Wärmeleitwerte der gesamten Schichtfolgen über den Längen l_H und l_k in Abbildung 6.3. Entsprechend ist R_H der elektrische Widerstand der Halbleiterschicht (nichtleitendes Substrat). Die Wärmeströme Gleichung (6.3) und (6.4) im thermoelektrisch aktiven Teil des Generatorabschnittes l_H setzen sich aus den Anteilen des Peltierwärmestroms der

Wärmeleitung und des Jouschen Anteils zusammen (z.B. [47]). Vernachlässigt werden die elektrischen Anteile in (6.2) und (6.5), da durch die metallische Kontaktschicht der ohmsche Widerstand klein ist und die Peltieranteile sich durch Subtraktion (für ein Schenkelpaar) aufheben.

Im stationären Falle der Wärmeleitung ergibt sich weiter $\dot{q}_1 = \dot{q}_2$ und $\dot{q}_3 = \dot{q}_4$ und mithin das Gleichungssystem zur Bestimmung der wirksamen Temperaturdifferenz. Das Gleichungssystem liefert für ΔT_w (die für thermoelektrische Wandlung nutzbare, wirksame Temperaturdifferenz) einen Ausdruck entsprechend Gleichung (6.6).

$$\Delta T_w = \frac{\Delta T_v - \frac{1}{K_k} S I (T_2 + T_3)}{\frac{2K_H}{K_k} + 1} \quad (6.6).$$

Man beachte, dass die Temperaturdifferenz ΔT_w eine Funktion von der Stromstärke I ist. In Abbildung 6.4 ist das Ersatzschaltbild eines Thermogenerators mit dem Lastwiderstand R_L



dargestellt. Der Seebeckeffekt ist für die Spannung $U_0 = S \Delta T_w(I) = U_{Leer} + U_p(I)$ verantwortlich, woraus $U_p(I) = S \Delta T_w(I) - S \Delta T_w(0)$ folgt. U_p entsteht, weil der Peltierwärmestrom die Temperaturdifferenz vermindert.

Abbildung 6.4 Ersatzschaltbild des Generators mit Lastwiderstand. Die Ursprungung wird durch den Seebeckeffekt hervorgerufen.

Die Spannung U_0 als Summe aller Spannungsabfälle (KIRCHHOFFSche Maschenregel) zeigt eine Stromabhängigkeit nach Gleichung (6.7) als Folge der

Stromabhängigkeit der wirksamen Temperaturdifferenz.

$$U_0(I) = S \Delta T_w(I) = I(R_L + R_H) \quad (6.7)$$

Mit Gleichung (6.6) für die wirksame Temperaturdifferenz ergibt sich daraus nach der Trennung stromabhängiger und stromunabhängiger Terme

Gleichung (6.8) stellt die Spannung dar, die am Generator bei offenen Klemmen gemessen

$$U_{Leer} = \frac{S \Delta T_v}{\frac{2K_H}{K_k} + 1} = I \left(R_L + R_H + \frac{\frac{1}{K_k} S^2 (T_2 + T_3)}{\frac{2K_H}{K_k} + 1} \right) \quad (6.8).$$

würde. Es ist die Leerlaufspannung U_{Leer} . Die Definition des Innenwiderstandes $R_i = \frac{U_{Leer}}{I_{Kurz}}$

(I_{Kurz} Kurzschlussstrom) führt von (6.8) zum Innenwiderstand des betrachteten thermoelektrischen Generators, beschrieben durch Gleichung (6.9)

$$R_i = R_H + \frac{\frac{1}{K_K} S^2 (T_2 + T_3)}{\frac{2K_H}{K_K} + 1} \quad (6.9)$$

Man kann jetzt die verfügbare Leistung (Leistung im Anpassungsfall) mit der bekannten Formel

$$P = \frac{U_{\text{Leer}}^2}{4R_i} \quad (6.10)$$

berechnen und erhält

$$P = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{S \Delta T_V}{1 + \frac{2K_H}{K_K}} \right)^2 \cdot \left(R_H + \frac{\frac{1}{K_K} S^2 (T_2 + T_3)}{1 + \frac{2K_H}{K_K}} \right)^{-1} \quad (6.11).$$

Nun enthält (6.11) über die Wärmeleitwerte K_H und K_K sowie R_L und R_H die Längen l_H und l_K .

Mit $K = \kappa \cdot b d / l$, für den allgemeinen Wärmeleitwert, kann man

$$\frac{2K_H}{K_K} = \frac{l_K}{l_H} \frac{2(\kappa_H d_H + \kappa_S d_S)}{(\kappa_H d_H + \kappa_S d_S + \kappa_K d_K)} \quad (6.12)$$

schreiben, worin κ_H , κ_S und κ_K die spezifischen Wärmeleitfähigkeiten des Halbleiters, des Substrates und der Metallkontakte sind..

Das Verhältnis l_H/l_K sei mit x bezeichnet. Der zweite Term der rechten Seite von (6.12) wird mit a abgekürzt.

$$a = \frac{2(\kappa_H d_H + \kappa_S d_S)}{\kappa_H d_H + \kappa_S d_S + \kappa_K d_K} \quad (6.13)$$

Mit diesen Substitutionen wird aus Gleichung (6.11)

$$P = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{S \Delta T_V}{1 + \frac{a}{x}} \right)^2 \cdot \left(R_H \left(1 + \frac{\frac{S^2 (T_2 + T_3) a}{2R_H K_H}}{1 + \frac{a}{x}} \right) \right)^{-1} \quad (6.14).$$

Das Produkt $R_H K_H$ hängt nicht von den Längen l_H, l_K ab. Vielmehr kann mit

$$Z^* = \frac{S^2}{R_H K_H} = \frac{S^2 \sigma}{\kappa^*} = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_H + \kappa_S \frac{d_S}{d_H}} \quad (6.15)$$

die thermoelektrische Effektivität Z^* von Halbleiterschicht inklusive Substrat ausgedrückt werden. P wird in (6.16) als Funktion des Längenverhältnisses x dargestellt, was eine Extremwertberechnung ermöglicht.

$$P(x) = \frac{\sigma b d_H}{4 l_K} \cdot \left(\frac{S \Delta T_V}{1 + \frac{a}{x}} \right)^2 \cdot \left(x \left(1 + \frac{\frac{a}{x} Z^* \frac{(T_2 + T_3)}{2}}{1 + \frac{a}{x}} \right) \right)^{-1} \quad (6.16).$$

Die Funktion P hat genau ein Maximum im Bereich $x > 0$ an der Stelle x_{\max} .

$$x_{\max} = a \sqrt{1 + Z^* \frac{(T_2 + T_3)}{2}} \quad (6.17)$$

Das optimale Verhältnis $x_{\max} = l_H / l_K$ ist nur von Materialparametern (a, Z^*) und der mittleren Temperatur an der aktiven Halbleiterschicht abhängig.

6.1.3 Zur wirksamen Temperaturdifferenz ΔT_w

Aus den Gleichungen (6.6), (6.8), (6.9) und (6.17) kann man die an der thermoelektrischen Schicht wirksame Temperaturdifferenz ΔT_w für den elektrischen Anpassungsfall $R_i = R_L$ berechnen. Man erhält

$$\Delta T_w = \frac{\Delta T_V}{2}. \quad (6.18)$$

Das bedeutet, für das Erreichen der maximalen verfügbaren Leistung $P_{\max} = U_{\text{Leer}}^2 / 4R_i$ muss sich die verfügbare Temperaturdifferenz genau zu einer Hälfte auf die Wärmewiderstände der Anschlusskontakte und zur anderen Hälfte auf die thermoelektrisch aktive Schicht verteilen. In Analogie zur elektrischen Leistungsanpassung, wo die Generatorspannung zu halben Teilen am Lastwiderstand und am inneren Widerstand abfällt, bezeichnet BECHSTEIN [39] dies als „thermischen Anpassungsfall“ zur elektrischen Anpassung.

Stellt man sich das Ziel der Geometrieoptimierung zur „thermischen Anpassung“, so hat man gleichfalls das Gleichungssystem (6.2)..(6.5) zu lösen und gelangt notwendig zur elektrischen Leistungsanpassung.

Eine schnelle Abschätzung der optimalen Geometrie ist u.U. möglich, wenn man den Ausdruck für die Extremalstelle x_{\max} betrachtet. Wenn $Z^*(T_2 + T_3)/2 \ll 1$ gilt, kann man die Wurzel gleich eins

setzen. Damit ergäbe sich $x = a = \frac{2(\kappa_H d_H + \kappa_S d_S)}{\kappa_H d_H + \kappa_S d_S + \kappa_K d_K}$. Dieser Wert ergibt sich ebenfalls,

wenn man in Gleichung (6.6) die stromabhängigen Faktoren vernachlässigt und somit den „thermischen Anpassungsfall“ nach (6.17) für reine Wärmeleitung (d.h. ohne thermoelektrische Effekte) berechnet.

Für das Modell kann zusammenfassend festgestellt werden:

1. Die verfügbare Temperaturdifferenz ΔT_V wird in der Regel über thermische Kontakte mit einer gewissen Mindestlänge l_K (z. B. Montage von Wärmequelle und -senke) an die thermoelektrisch

aktive Halbleiterschicht angekoppelt werden. Dies führt zur wirksamen Temperaturdifferenz $\Delta T_w < \Delta T_v$.

2. Sind die Größen Schenkelbreite b und l_K technologisch festgelegt, ist die einzige Veränderliche die Länge der energieumwandelnden Halbleiterschicht l_H .

3. Die maximale Leistung im elektrischen Anpassungsfall kann bei einem bestimmten Verhältnis $x = l_K / l_H$ entnommen werden. Dies ist gleichbedeutend mit einem optimalen Verhältnis der Schenkelbreite zur Länge der thermoelektrisch aktiven Halbleiterschicht. In diesem Fall ist $\Delta T_w = \Delta T_v / 2$, was als „thermischer Anpassungsfall“ bezeichnet wurde.

4. In der Rechnung wurden eventuelle ohmsche Widerstände zwischen Kontakten und Halbleiterschicht nicht berücksichtigt.

6.1.4 Berechnung der optimalen Geometrie mit realen Ausgangsdaten

Nach der allgemeinen Berechnung des optimalen Längenverhältnisses wurde nun für die vorliegenden Materialien und bekannten geometrischen Größen der Zahlenwert für das Längenverhältnis x bestimmt.

Nach Gleichung (6.17) zur Bestimmung von x werden die Größen a und Z^* benötigt. a ergibt sich zu $a = 0,55$ aus (6.13) mit den Dicken $d_H = 2\mu\text{m}$; $d_K = 1\mu\text{m}$; $d_S = 85\mu\text{m}$ und den spezifischen Wärmeleitfähigkeiten $\kappa_H = 1\text{W/K}\cdot\text{m}$; $\kappa_S = 0,155\text{W/K}\cdot\text{m}$; $\kappa_K = 40\text{W/K}\cdot\text{m}$ (κ_H - geschätzt aus Einkristalldaten Heiliger, κ_S - Herstellerangabe, κ_K eine angenommene spezifische Wärmeleitfähigkeit der $1\mu\text{m}$ dicken gesputterten Nickelschicht (Volumenwert 87W/Km)).

Die gesamte thermoelektrische Effektivität von Halbleiter und Substrat Z^* kann mit $|S| = 200\mu\text{V/K}$ als Mittelwert der gemessenen Beträge für n und p-Schicht mit der Thermospannungssonde und $\sigma = 60000\text{S/m}$, geschätzt aus den Transportmessungen an Schichten gleicher Herstellungsbedingungen, zu $Z^* = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ berechnet werden.

Gleichung (6.17) liefert dann $x = 0,58$ ($1,74 \cdot l_H = l_K$), wobei für die mittlere Temperatur an der Halbleiterschicht (wegen kleinem ΔT_w) die Umgebungstemperatur mit 300K eingesetzt wurde.

6.1.5 Vergleich der Musterbauelemente mit den Berechnungen

Abbildung 6.5 zeigt einen massiven Aluminiumblock auf den ein Peltierkühler als Wärmesenke

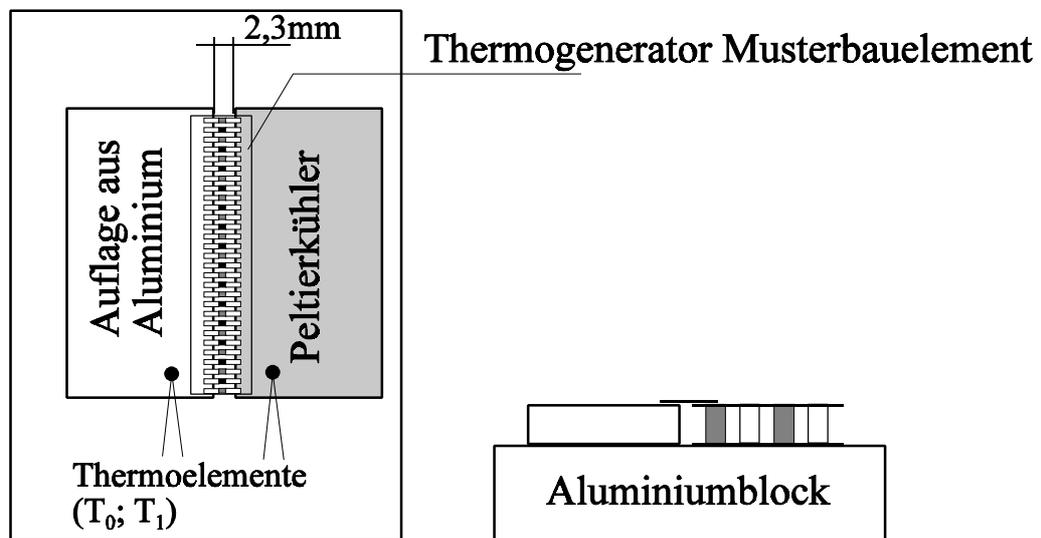


Abbildung 6.5 Messanordnung der Thermogeneratorkennndaten in Grundriss und Seitenansicht.

aufgebracht wurde. Dieser erzeugte die Temperaturdifferenz ΔT_v . Als Wärmequelle diente der Aluminiumblock selbst. Die Wärmereservoir mit den Temperaturen T_0 und T_1 hatten einen Abstand von 2,3mm voneinander. Daraus ergaben sich die Kontakt- und Schichtlängen etwa im Verhältnis x_{\max} zu $l_K \approx 0,87\text{mm}$ und $l_H \approx 0,5\text{mm}$. (Die Bedingung des festen Abstandes der Wärmereservoir für die Berechnung der maximalen verfügbaren Leistung ist dabei gleichwertig der Annahme $l_K = \text{const.}$, da lediglich das Verhältnis x die Extremalstelle aufweist.)

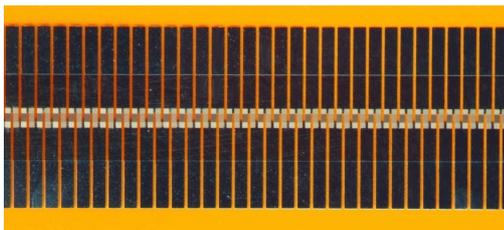


Abbildung 6.6 Foto eines Teils eines Generators mit Struktur S1 im Maßstab 2:1. Abgebildet sind 64 von 128 Schenkeln

Zwei Generatorstrukturen S1 und S2, deren weitere Abmessungen in Tabelle 6.1 zusammengefasst sind, wurden präpariert. Die Herstellung der entworfenen Strukturen wurde bis auf die Beschichtungen der Substrate mit den Halbleitern der Firma D.T.S GmbH übertragen. Besonders die selektive Ätzung der n-leitenden Schicht mit darunter liegender p-leitender Schicht ist ein technologisches Problem, welches in dieser Firma beherrscht wird.

Die Herstellung erfolgte in den Schritten:

1. Berechnung der Geometrie und Entwurf der Strukturierungsschablonen (Universität Halle)
2. Beschichtung des Substrats mit p-leitendem Halbleitermaterial (Universität Halle)
3. Fotolithografie der p-Leiter-Strukturen (D.T.S GmbH)
4. nasschemisches Ätzen des p-Leiters und Entfernen des Fotolacks (D.T.S. GmbH)

5. Herstellung einer n-leitenden Schicht über die p-Leiter-Strukturen (Universität Halle)
6. wie 2.Schritt für n-Leiter (D.T.S.GmbH)
7. selektives nasschemisches Ätzen des n-Leiters (D.T.S. GmbH)
8. Herstellung einer lift-off-Maske auf den p,n-Strukturen für Nickelkontakte (D.T.S. GmbH)
9. Beschichtung der lift-off-Maske mit Nickel (D.T.S. GmbH)
10. lift-off der Nickelschicht (D.T.S. GmbH)

Einen Ausschnitt eines Thermogenerators der Struktur S1 kann man in Abbildung 6.6 sehen. Die Schichtdicken des Halbleiters und der Nickel-Kontaktschicht waren in beiden Fällen $d_H=2\mu\text{m}$ bzw. $d_K=1\mu\text{m}$ (s. Abschnitt 6.4.1).

	Struktur S1	Struktur S2
Schenkelzahl	128	386
Schenkellänge l_H	0,5mm	0,5mm
Schenkelbreite b	0,3mm	0,1mm
Abstand der Schenkel y	0,15mm	0,05mm

Tabelle 6.1 Strukturspezifische Abmessungen der Generatorstrukturen

Die elektrische Leistung im Anpassungsfall, die Leerlaufspannung und Klemmenspannung am Lastwiderstand R_L im Anpassungsfall und der Strom durch den Generator wurden unter denselben Annahmen wie im Abschnitt 6.1.4 für beide Strukturen berechnet, bevor die Überprüfung durch Messung erfolgte. Diese rechnerischen und gemessenen Resultate sind für beide Strukturen in

Tabelle 6.2 dargestellt. Beispiele für Kennlinien solcher Generatorstrukturen sind die Leerlauf-

	Generatorstruktur S1		Generatorstruktur S2	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
S_n/S_p in $\mu\text{V}/\text{K}$	-200 / 200	-164 / 244 (*)	-200 / 200	-164 / 244 (*)
ΔT_V in K	37	37	15	15
ΔT_W in K	18,5	≈ 8	7,5	≈ 4
R_H in $\text{k}\Omega$	1,82	3,2 (AC)	16,44	41,1 (AC)
R_L in $\text{k}\Omega$	1,9	≈ 3	17,2	≈ 40
U_{leer} in V	0,484	0,225	0,592	0,306
U_{last} in V	0,242	0,11	0,296	0,151
I_{last} in μA	127,4	37	17,2	3,8
P_{max} in μW	30.84	4,1	5,1	0,57

Tabelle 6.2 Gegenüberstellung berechneter und gemessener Kenndaten der Generatorstrukturen S1 und S2. R_H ist der Widerstand der Halbleiterschlenkel (in Reihenschaltung), R_L - Lastwiderstand im Anpassungsfall. R_H wurde durch Strommessung bei 1V AC Klemmenspannung vermessen. (*) Messungen mit der Thermospannungssonde)

spannung gegen die verfügbare Temperaturdifferenz, sowie die entnehmbare Leistung gegen den Lastwiderstand bei $T_V=37\text{K}$ in Abbildung 6.7.

Im Modell (Abbildungen 6.2 und 6.3) wurde über die gesamte Länge l_K eine Halbleiterschicht angenommen, die in der praktischen Ausführung nicht vorhanden ist. Der überwiegende Anteil der Wärmeleitung durch das Substrat und die zusätzliche Nickleschicht zeigen aber in den Rechnungen die Vernachlässigbarkeit dieses Halbleiteranteils.

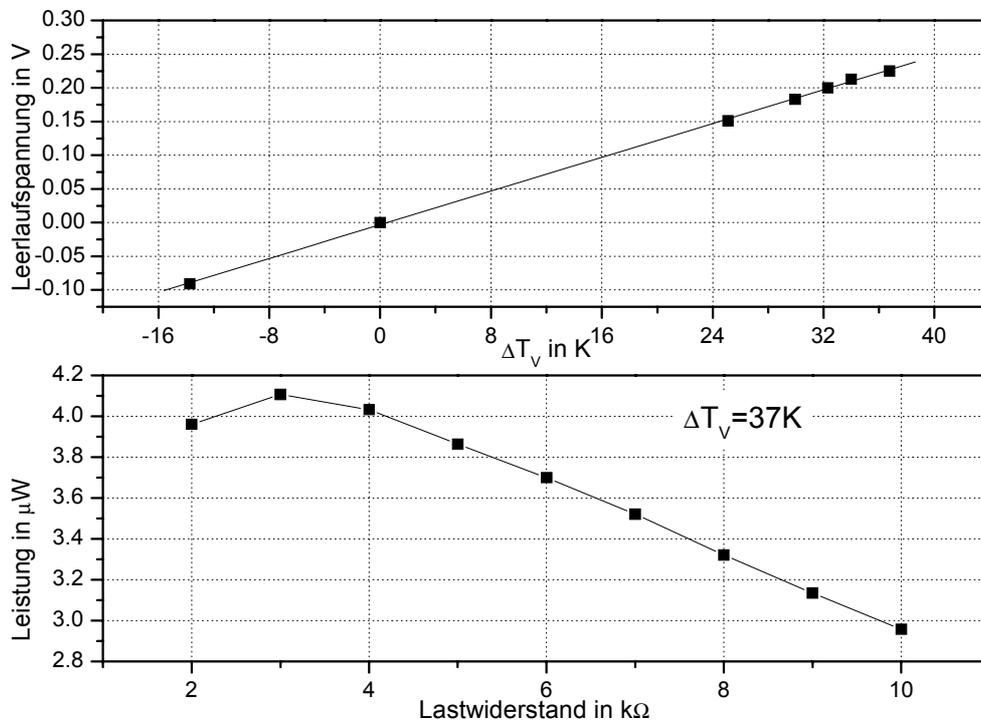


Abbildung 6.7 Beispiele für Kennlinien des Generators der Struktur S₁. Die Gerade im oberen Diagramm ist die Gerade der linearen Regression der Datenpunkte

Durch die Leerlaufspannung und die Seebeckkoeffizienten von n- und p-Leiter ist es möglich die wirksame Temperaturdifferenz aus dem Experiment abzuschätzen. Daher sind ΔT_V und ΔT_W in der Tabelle bei Messung angegeben. Aus der Gegenüberstellung der Generatorkennndaten ist für beide Strukturen eine reale wirksame Temperaturdifferenz von etwa $\Delta T_V/4$ erkennbar. Der thermische Anpassungsfall wird somit nicht erreicht. Außerdem sind die Gesamtwiderstände der Generatoren größer als sich aus der Rechnung ergibt (Faktor 4 bei S1 bzw Faktor 6 im Falle des Generators S2). Diese beiden Tatsachen können auf Risse in den Nickelkontaktschichten zurückzuführen sein, die sich unter dem Lichtmikroskop an vielen Stellen zeigen. Solche Risse entstehen beispielsweise unter thermischer Belastung (Deposition, Tempern), wenn sich die Ausdehnungskoeffizienten ($1,3/2 = Ni/Kapton$) von Schicht und Substrat stark unterscheiden. Damit erzielen die Kontaktschichten einerseits nicht den erhofften Wärmeleitungseffekt, zum anderen erhöhen sie den elektrischen Widerstand durch das gesamte Bauelement. Eine weitere Ursache für die geringere wirksame Temperaturdifferenz ist die fehlerhafte Herstellerangabe der Wärmeleitfähigkeit des Kaptonsubstrates ($0,16W/K\cdot m$) die nach [20] mit $0,3W/K\cdot m$ nahezu doppelt so groß ist. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit des Substratmaterials lag zur Zeit der Strukturberechnung noch nicht vor.

Das Verhältnis x der Längen l_K, l_H ist unter diesen Umständen allerdings nicht mehr optimal.

Es muss bei der technischen Realisierung auf die Bedingungen der Temperaturankopplung und die elektrischen Kontakte besonders Wert gelegt werden. Durch diese Probleme im technologischen Bereich, werden die von der Berechnung abweichenden, schlechteren Kenndaten der Generatoren hervorgerufen. Fragen der Haftfestigkeit und thermischen Ausdehnung (Rissbildung), Übergangswiderstände, usw. müssten näher untersucht werden.

6.2 Dünnschicht-Kühler

6.2.1 Wahl des Kühlerdesigns und Berechnung der maximalen Temperaturdifferenz

Allgemein hat ein Kühler die Aufgabe einen Wärmestrom P von einem zu kühlenden Objekt in ein Wärmereservoir zu erzeugen. Dabei soll die Temperatur des Objektes auf einen niedrigeren Wert gesenkt werden als die des Reservoirs. Jeder zusätzliche, nicht vom Objekt stammende Wärmestrom über den Kühler ist unerwünscht, da er einen zusätzlichen Leistungseintrag

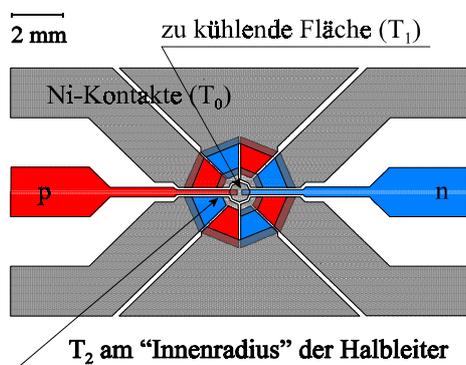


Abbildung 6.8 Maßstäbliche Darstellung der Kühlerstruktur

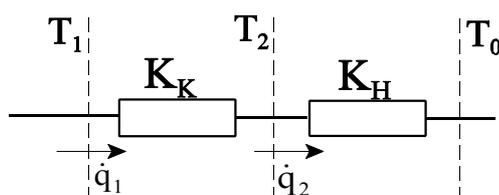


Abbildung 6.9 Elektrisches Ersatzbild der Wärmeströme durch die Kühlerstruktur

darstellt. Man spricht von einer zusätzlichen Kühllast. Der Strahlungswärmefluss aus der Umgebung ist eine solche zusätzliche Kühllast. Aus der Vielfalt bekannter Kühlerbauarten wurde daher ein radialsymmetrisches Konzept gewählt, weil der Strahlungswärmefluss zur gekühlten Fläche (in diesem Falle zunächst zu kühlendes Objekt) minimal ist. Der Halbleiter umschließt gleichsam diese Fläche in deren Mitte ein Thermoelement aus den gleichen Halbleiterschichten angebracht wurde. Damit ist es bei Kenntnis der Seebeckkoeffizienten der Thermoelemente-schenkel möglich, die Temperatur der gekühlten Fläche zu ermitteln. Der Aufbau des Bauelements ist in Abbildung 6.8 maßstäblich dargestellt. Der Wärmestrom kann praktisch nahezu direkt vom Ende der Schenkel abgeführt werden. Dazu wird der Kühler auf eine gut wärmeleitende Unterlage (Cu- oder Al-Blech) mit einer Bohrung montiert deren Durchmesser gleich dem „Außendurchmesser“ der Halbleiterschichtenanordnung ist. Im Zentrum der Bohrung befindet sich dann die zu kühlende Fläche. Zu Berücksichtigen ist zunächst noch die Wärmeleitung durch die Kontaktschicht bis zum Innenradius der Halbleiterschicht, weshalb das Modell der Wärmeströme das Ersatzschaltbild aus Abbildung 6.9 hat. Daraus ergibt sich das Gleichungssystem

$$P = \dot{q}_1 = K_K (T_1 - T_2) \quad (6.19)$$

welches sich noch weiter vereinfacht, wenn die maximale Temperaturdifferenz $\Delta T_{\max} = T_0 - T_1$ gefragt ist. Die Maximale Temperaturdifferenz in stationären Fall ist [z.B. 47] genau dann

$$\dot{q}_2 = ST_2 I + K_H (T_2 - T_0) - \frac{I^2 R_H}{2} \quad (6.20),$$

erreicht wenn die Kühlleistung P (oder der Wärmestrom \dot{q}_1) gleich Null ist, daran ändern auch zusätzliche serielle Wärmewiderstände nichts. Dann ist $T_1 = T_2$ und es verbleibt die Gleichung (6.20). Den optimalen elektrischen Strom hierfür erhält man durch die Maximalstelle der quadratischen Funktion (6.20) zu $I_{\text{opt}} = \frac{ST_1}{R_H}$, womit für die maximale Temperaturdifferenz

$$\Delta T_{\max} = \frac{S^2 T_1^2}{2R_H K_H} \quad (6.21)$$

folgt.

Für die näherungsweise radiale Anordnung mit 8 Schenkeln aus Abbildung 6.8 berechnet sich der Wärmeleitwert K_H zu

$$K_H = 2\pi(\kappa_S d_S + \kappa_H d_H) \left[\ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right) \right]^{-1} \quad (6.22)$$

und der elektrische Widerstand R_H zu

$$R_H = \frac{N^2}{2\pi\sigma d_H} \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right) \quad (6.23).$$

Hierin sind N die Anzahl der Schenkel; $\kappa_{S,H}$, σ die thermische und die elektrische Leitfähigkeit und $d_{S,H}$ die Dicken der jeweiligen Materialien. $r_{a,i}$ sind der äußere und der innere Radius der in etwa ringförmig angeordneten Halbleiterschichten. Mit den Materialdaten S, κ , σ (gleiche Beschichtungscharge wie Generatoren) aus dem Abschnitt Generatorstrukturen und $r_a = 2\text{mm}$ bzw. $r_i = 1\text{mm}$ ergibt sich nach (6.21), (6.22), (6.23) unter Verwendung von $T_1 = T - \Delta T$ (Umgebungstemperatur $T = 300\text{K}$) die maximale Temperaturdifferenz von etwa 13K. Berücksichtigt man außerdem einen Wärmefluss in die gekühlte Fläche nach Gleichung (6.24) ($\epsilon \approx 0,5$ geschätzt), β - Stefan-Boltzmann Konstante) durch Umgebungsstrahlung (6.24) so reduziert sich die Temperaturdifferenz auf 8,7K.

$$P_{\text{Strahlung}} = 2\epsilon\beta\pi r_i^2 (T^4 - T_1^4) \quad (6.24)$$

6.2.2 Vergleich der Messergebnisse mit den Berechnungen

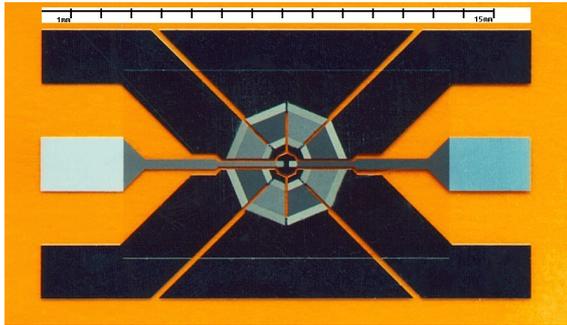


Abbildung 6.10 präparierte Kühlerstruktur auf 85µm dicker Kaptonfolie. Skala 1mm/Skt.

Abbildung 6.10 zeigt die fertige Kühlerstruktur mit einer Längenskala von 1mm/Skalenteil am oberen Bildrand. Im Experiment stellte sich nicht die berechnete Temperaturdifferenz ein. Gemessene und berechnete Kühlerdaten sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Auch hier traten, wie bei den Generatoren, Risse in der Kontaktschicht auf. Diese erhöhen den Widerstand des Bauelementes erheblich. An der zu kühlenden Seite sind solche hohen

Kontaktwiderstände besonders schädlich, da sie einen Großteil der Jouleschen Wärme erzeugen, die zusätzlich in den zu „pumpenden“ Wärmestrom eingeht, also auch eine zusätzliche Kühllast darstellt.

	berechnet	gemessen
R_H in Ω	55,8	163
I_{opt} in mA	7,8	2,8 (*)
ΔT_{max} in K (mit $P_{Strahlung}$)	8,7	0,3

Tabelle 6.3 Gegenüberstellung berechneter und gemessener Werte der Kühlerstruktur

(* gefundene Stromstärke für maximales ΔT {ergibt sich auch in etwa aus Rechnung mit gemessenem R_H })

Auch im Falle der Kühler konnten die theoretischen erwarteten Kenndaten hauptsächlich durch technologische Probleme nicht erreicht werden. Man erkennt, dass gute Materialien ein wichtiger Schritt zur Anwendung sind, dass die Herstellung von Bauelementen jedoch eigene Probleme birgt, deren Lösung im Einzelnen von den Herstellungsprozessen abhängt. Tabelle 6.3 stellt berechnete und gemessene Größen der Kühlerstruktur gegenüber.

7. Ausblicke

Nach der erfolgreichen Darstellung thermoelektrisch hocheffektiver $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Schichten durch flash evaporation an der Martin Luther Universität Halle vor ca. 8 bis 5 Jahren hat nun auch die Darstellung p-leitenden $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Schichten durch Sputtern ein experimentelles Entwicklungsstadium erreicht, welches dem Ziel sehr nahekommt, die Einkristallwerte der thermoelektrisch wichtigen Materialparameter S, σ, κ zu erreichen. Sputterschichten, hervorragender thermoelektrischer Eigenschaften, entstehen nur dann, wenn Zusammensetzungen nahe der tellurseitigen Soliduslinie der δ -Phase erzeugt werden können. Diese vorerst empirische Regel bedarf einer genaueren theoretischen Begründung. Vermutet wird ein verschwindendes Streupotential der Korngrenzen mit zunehmendem Tellurgehalt. Der genaue Aufbau der Korngrenzen und Mechanismus der Korngrenzenstreuung beim Ladungsträgertransport ist jedoch noch unklar.

Sputterverfahren sind wegen ihres breiten Einsatzfeldes und dem vergleichsweise geringen technischen und finanziellen Aufwand sehr verbreitet. Die Wachstumsbedingungen werden beim Sputtern technologisch gut beherrscht und machen dieses Beschichtungsverfahren relevant für industrielle Anwendung.

Die Optimierung n-leitender Schichten aus $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ist noch nicht abgeschlossen. Analog zu den p-leitenden Schichten ergeben sich bei Bi_2Te_3 -Schichten von n-Typ die besseren thermoelektrischen Eigenschaften bei einer optimalen Trägerdichte, die dem Maximum des power factors des Volumenmaterials zugeordnet ist. Man kann jedoch keinen Zusammenhang mit der Grenze des Existenzgebietes der δ -Phase erkennen. Daher ist die empirische Regel (s. oben) für p-leitende Schichten ist nicht auf n- Bi_2Te_3 -Schichten übertragbar. Dennoch sind Schichten mit $S(300\text{K}) = -137,3 \mu\text{V/K}$; $\sigma(300\text{K}) = 807 \text{S/cm}$; $\mu_{\text{H}}(300\text{K}) = 118 \text{cm}^2/\text{Vs}$ erreichbar. Damit sind sie nicht wesentlich schlechter als „flash verdampfte“ joddotierte $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ Schichten in STARK et al. [14] mit $S(300\text{K}) \approx -180 \mu\text{V/K}$; $\sigma(300\text{K}) \approx 860 \text{S/cm}$; $\mu_{\text{H}}(300\text{K}) \approx 150 \text{cm}^2/\text{Vs}$, deren Selengehalt besondere Rücksichtnahme bei der Herstellung erfordert (biologische Gefährdung!).

Eine Apparatur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (Messprinzip: 3ω -Methode) der Schichten wird zur Zeit in der Fachgruppe Angewandte Physik der Martin-Luther-Universität aufgebaut. Die Wärmeleitfähigkeiten der Schichten würden zum vollständigeren physikalischen Verständnis ihrer Eigenschaften beitragen. Weniger entscheidend ist die Minimierung der Wärmeleitfähigkeit mit Blick auf die verwendeten Substrate und Applikationen.

Auf technologischer Seite ist nach Möglichkeiten zu suchen, die elektrischen und thermischen Ankopplungen an die aktiven Schichten zu verbessern. Dies kann einerseits durch geeignete Kontaktmaterialien geschehen, andererseits sind vor allem Risse in den Kontaktschichten zu vermeiden. Risse erhöhen sowohl die thermischen als auch die ohmschen Widerstände.

Die Kontaktschichten wurden während der Temperung mehrfach thermisch stark belastet. Hierzu müsste eine Technologie entwickelt werden, die mechanischen und thermischen Stress bei der Kontaktierung der Halbleiterschichten weiter minimiert.

Literatur

- [1] E. Altenkirch
Über den Nutzeffekt der Thermosäule, Physikalische Zeitschrift, 10, 560, 1909
Zit. in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. D.M. Rowe), CRC Press Inc. 1995
- [2] M. Stordeur
Valence Band Structure and Thermoelectric Figure-of-Merit of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ Crystals
in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. D.M. Rowe), CRC Press Inc. 1995
- [3] M. Stordeur
Dissertation B, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1985
- [4] E. Müller
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1997
- [5] G. Abowitz, M. Levi, E. Lancaster, A. Mountvala, V. Klints
The Electrical Properties of Bi:Sb:Se:Te Films
Electrochemical Technology 4; 426; 1966
- [6] Y.H. Shing, Y.Chang, A. Mirshafii, L. Hayashi, S.S. Roberts, J.Y. Josefowicz, N. Tran
Sputtered Bi_2Te_3 and $PbTe$ thin films
J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 1, No.2, 503, 1983
- [7] E. Charles, E. Gruber, A. Boyer
Structural and electrical Properties of Bi_2Te_3 films grown by the MBE
International Symposium on Trends and New Applications in Thin Films
Strasbourg '87, 1987
- [8] A. Mzerd, D. Sayah, J.C. Tedenac, A. Boyer
Optimal crystal growth conditions of thin films of semiconductors
Journal of Crystal Growth 140, 365, 1994
- [9] T.C. Patel, P.G. Patel
Optimization of growth conditions for Sb_2Te_3 films
Material Letters Vol. 3; No. 1,2; 46, 1984

- [10] Ю. А. Бойков, И.М. Дерягина, В.А. Кутасов
Электрофизические свойства пленок $A_2^V B_3^{VI}$ приготовленных методом катодного распыления
 Физика Твердого Дела (Solid State Physics, Vol. 30 No. 11) Том. 30 в. 11 1988
- [11] H. Noro, K. Sato, H. Kagechika
The Thermoelectric properties and crystallography of thin films grown by ion beam sputtering
 J. Applied Physics 73, 3, S.1252 1993
- [12] J.A. Boikov, B.M.Golzman, W.A. Kutasov
 Физика Твердого Дела (Solid State Physics, Vol. 20) Том. 20, 1316 с. 1978
 Zit. in M.Stölzer Dissertation Martin-Luther-Universität Halle 1991
- [13] F. Völklein, V.Baier, E. Kessler, U. Dillner
transport properties of flash evaporated $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ films
(I) Optimization of film properties
 Thin Solid films, 187, S. 253-262, 1990
- [14] I. Stark, M. Stölzer, M. Stordeur
Preparation of highly effective p-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ and n-Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} films
Proceedings of the XV International Conference on Thermoelectrics
 Pasadena 1996 S. 445-449
- [15] M. Stölzer
 Dissertation Martin-Luther-Universität Halle 1991
- [16] H.T. Langhammer
 Dissertation Martin-Luther-Universität Halle 1980
- [17] K. Stecker, M.Stordeur , H.T. Langhammer
 in Verbindungshalbleiter (eds. K. Unger, G. Schneider),
 Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig Leipzig S. 304 ff. 1986
- [18] W. Zawadski
Electron transport phenomena in small gap semiconductors
 Adv. Phys. 23 S. 435 1974

- [19] H. Ibach, H.Lüth
Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen, Springer Verlag 1990
- [20] A. Jacquot, M. Stölzer, J. Meusel, O. Boffoué, B. Lenoir, A. Dauscher.
*On the uses of the 3ω method for measuring the thermal conductivity of low
Dimensional structures (z.Z. in Druck)*
Proceeding of the Trends and Application on Thin Films, NANCY (2000), March
27-30)
- [21] W. Heiliger
Dissertation Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1980
- [22] W. Kühneberger, M. Stordeur
Dissertation Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1973
- [23] H. Frey, G. Kienel
Dünnschichttechnologie, VDI Verlags GmbH Düsseldorf 1987
- [24] C. Weissmantel, C. Hamann
Festkörperphysik - Grundlagen, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981
- [25] K.Schroeder
*Oberflächendiffusion: Mikroskopische Parameter und Modelle zur Kinetik des
epitaktischen Wachstums*
Dynamik und Strukturbildung Kondensierter Materie, Vorlesungsmanuskripte des 28.
IFF Ferienkurs, C2, ISBN 3-89336-204-5
- [26] Powder Diffraction Files PDF (Nr. 15-863 Bi_2Te_3 ; Nr. 15-864 Sb_2Te_3) auf CD-ROM
Joint Committee of Powder Diffraction Standards **JCPDS** 1993-1994
- [27] Powder Diffraction Files PDF (Nr. 44-0667 BiTe ; Nr. 38-0458 Bi_3Te_4)
JCPDS ICDD, siehe auch [26]
- [28] K.L. Chopra
Thin film phenomena, Mc Graw Hill Book Company 1968
- [29] F. Völklein
Dissertation B, Friedrich-Schiller-Universität Jena 1990
- [30] P.S. Kirejew
Physik der Halbleiter, Kap. IV, Akademie Verlag, Berlin 1974

- [31] K. Seeger
Semiconductor Physics - An Introduction, Springer Verlag Berlin 1982
- [32] F. Völklein, E. Kessler
Temperature and thickness dependence of electrical and thermal transport coefficients of Bi_xSb_{1-x} films in anisotropic nondegenerate two band model
phys. Stat. Sol. (b) 134, 351 1986
- [33] A. F. Mayadas, M. Shatzkes
Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the case of Arbitrary Reflection at External Surfaces
Phys. Rev. B 1, No. 4, 1382, 1970
- [34] H. Faust
Diplom Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1992
- [35] I. Stark
Dissertation Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1995
- [36] P. Reinshaus, H. Süssmann
Tagungsband „Transport in Verbindungshalbleitern“ Halle 1990
Zit. in E. Müller Dissertation Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1997
- [37] S. Scherrer, H. Scherrer
Bismuth Telluride, Antimony Telluride, and Their Solid Solutions
in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. D.M. Rowe), CRC Press Inc. 1995
- [38] G. Min, D.M. Rowe
Peltier Devices as Generators
in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. D.M. Rowe), CRC Press Inc. 1995
- [39] V. Bechstein
unveröffentlichte Manuskripte
Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg /FB Physik /Angewandte Physik
- [40] E. Zieler
Diplom Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1989

- [41] M.Stölzer , V. Bechstein, J. Meusel
Thermopower measurement on thin films
 Proceedings of the Fourth European Thermoelectric Society Workshop, Madrid 1998
- [42] F. Völklein, E. Kessler
Methods for measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of very thin films and foils
 Measurement, Vol. 5, No. 1, 1 987
- [43] D. G. Cahill
Thermal conductivity measurements from 30 .. 750K: the 3 ω method
 Rev. Sci. Instrum. 61 (2), 1990
- [44] M.Stölzer
 Turbo Pascal Unit „Hlbphys.pas“, undokumentiert, 1990
- [45] P.H. Egli (ed.)
 Thermoelectricity, John Wiley & Sons Inc., NY & London 1960
- [46] D.M. Rowe, C. M. Bhandari
Optimization of Carrier Concentration
 in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. D.M. Rowe), CRC Press Inc. 1995
- [47] D.M. Rowe (ed.)
 CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press Inc. 1995
- [48] A. Krost
 Dissertation, RWTH Aachen 1981
 Zit. in I.Stark Dissertation Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1995
- [49] A. Wagner
Proceedings of the XV International Conference on Thermoelectrics
 Pasadena 1996 S. 269-273
- [50] K. Matsuura, D. M. Rowe
Low-Temperature Heat Conversion
 in CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press Inc. 1995

- [51] H. Süßmann, F. Syrowatka, P. Reinshaus
Sondenmessungen des Seebeckkoeffizienten zur Bestimmung von Konzentrationsverteilungen in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$
"Transport in Verbindungshalbleitern" Tagungsband (ed, K. Stecker, R. Schöpke)
Martin-Luther-Universität Halle 1990
- [52] Б. М. Гольцман, З. М. Дашевский, В. И. Кайданов, Н. В. Коломоец
Пленочные термоэлементы : физика и применение
Издательство „Наука“ 1985
- [53] I. B. Cadoff , E. Miller
The Thermoelectric Circuit
in Thermoelectric Materials and Devices (eds. I. B. Cadoff , E. Miller)
Chapman & Hall London 1960

Thesen zur Dissertation

“Präparation thermoelektrischer Verbindungshalbleiterschichten und Untersuchung der Eigenschaften in Korrelation zu den Wachstumsbedingungen”

1. Seit einigen Jahrzehnten sind Generator- und Kühlmodule erhältlich, die auf thermoelektrischen Prinzipien beruhen. Diese Module verwenden im Raumtemperaturbereich Mischverbindungen auf $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Basis, welche als p-leitendes Volumenmaterial in Einkristallform zum großen Teil gut erforscht sind (STORDEUR [1]). Sie weisen in diesem Temperaturbereich die höchste zur Zeit bekannte thermoelektrische Effektivität $Z=S^2\sigma/\kappa$ auf, die den Wirkungsgrad der Anwendungen mitbestimmt (S-Seebeckkoeffizient, σ -Leitfähigkeit, κ -Wärmeleitfähigkeit).

Die Kenntnis der Ladungstransporteigenschaften thermoelektrischer Halbleiterschichten ist nützlich für die Herstellung optimierter, miniaturisierter thermoelektrischer Bauelemente, auf der Grundlage der Dünnschichttechnik. Der Darstellungs- und Temperprozess beeinflusst wesentlich die Eigenschaften des Schichtmaterials.

2. Thermoelektrisch hocheffektive $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ -Schichten konnten bisher nur mit dem technologisch komplizierten und daher wenig industrierelevanten flash evaporation-Verfahren hergestellt werden STARK [2]. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigten, dass solche Schichten (geeigneter Ladungsträgerdichte und hoher Ladungsträgerbeweglichkeit) nur bei entsprechendem Tellurüberangebot in der Dampfphase aufgewachsen werden können.

Zur Untersuchung des Einflusses des Tellurüberangebotes wurde gezielt ein Gradient des Tellurteilchenflusses über die Substratausdehnung erzeugt. Dazu wurden zwei Magnetron-Sputterquellen verwendet, von denen die eine ein $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ - und die andere ein reines Tellurtarget enthielt. Die Herstellung der Sputtertargets hoher Reinheit erfolgte auf schmelzmetallurgischem Wege.

3. Ebenfalls aus den flash evaporation-Experimenten [2] waren die Eignung und die Verarbeitungsmöglichkeiten des Substratmaterials Kapton® (Polyimid) bekannt. Die verwendeten Halbleitermaterialien zeigen darauf eine ausgezeichnete Schichthftung. Der lineare Ausdehnungskoeffizient des Kapton ($2,0 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$) ist ähnlich dem des $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$. Kapton ist schlecht wärmeleitend ($0,3 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) und hochtemperaturbeständig (bis 400°C im Vakuum). Als mechanisch stabil genug für die weitere Bearbeitung bis hin zu Musterbauelementen eines Generators und Kühlers erwiesen sich $85\mu\text{m}$ dicke Folien. Der für Proben und Musterbauelemente verwertbare Substratbereich war eine Kreisfläche mit 8cm Durchmesser.

4. Röntgendiffraktografische Messungen an den p-Schichten zeigen durch Vergleich mit Pulverdiffraktogrammen deren Polykristallinität und Vorzugsorientierung. Es ist eine starke (0 0 n)-Textur ab einer Substrattemperatur T_S von ca. 260°C zu erkennen (Orientierung der trigonalen c-Achse senkrecht zur Substratebene). Die Temperung der Proben verstärkt leicht den Effekt der Texturierung. Die Vorzugsorientierung bleibt jedoch gleich.

p-Schichten der Substrattemperaturen um 220°C weisen hingegen im ungetemperten Zustand mehr Ähnlichkeiten mit dem Pulverdiffraktogramm auf. Es lässt sich nach zehnstündigem Tempern bei 350°C eine Umorientierung zur Richtung (1 0 10) feststellen.

5. Bei rasterelektronenmikroskopischer Untersuchung der Schichtmorphologie findet sich die gleiche Unterteilung in Substrattemperaturbereiche wieder, wie bei den röntgendiffraktografischen Messungen. Ungetemperte und getemperte p-Schichten mit $T_S \geq 260^\circ\text{C}$ zeigen kaum veränderte Strukturen. Allerdings wächst mittlere Korngröße augenscheinlich bei $T_S = 300^\circ\text{C}$ mit dem Tempern leicht an, was bei $T_S = 260^\circ\text{C}$ nicht zu sehen ist.

Die Restrukturierung bei Schichten niedrigerer Substrattemperatur wird deutlich. Die Kristallite wachsen von ca. 600nm auf bis zu 2µm laterale Ausdehnung.

6. Die Nutzung des Tellur-Partikelfluss-Gradienten (s. 2. These) setzt eine relativ große Substratausdehnung voraus. Die Substratfolien wurden auf Scheiben mit 12cm Durchmesser geschnitten. Ein Substratbereich von 8cm Durchmesser wurde für Messungen benutzt. Auf Grund des hohen Tellur-Partikelfluss-Gradienten über die Substratausdehnung (Flussverhältnis $\text{Te}:(\text{Bi},\text{Sb})=1,7..4$ auf 8cm) erwartet man eine deutliche Änderung des Tellurgehaltes für verschiedene Substratbereiche.

Konzentrationsbestimmungen mittels ESMA für Schichten mit $T_S < 220^\circ\text{C}$ zeigen auch einen schwachen Gradienten korrelierend zum Partikelfluss. Ab $T_S \geq 220^\circ\text{C}$ spiegeln diese Messungen kaum oder gar nicht den Partikelfluss-Gradienten wieder. Hingegen zeigen alle Schichten mit höherer Substrattemperatur einen etwa 0,7at% unterstöchiometrischen Telluranteil. Ab $T_S = 320^\circ\text{C}$ sinkt die Tellurkonzentration um mehrere at% ab. Die Zusammensetzung für einen breiten Substrattemperaturbereich $220^\circ\text{C} \leq T_S \leq 300^\circ\text{C}$ ergibt sich im Rahmen der Möglichkeiten der Elektronenstrahlmikroanalyse als nahezu konstante Größe.

7. Die Ladungstransporteigenschaften der Proben wurden mit einer teilautomatisierten Messapparatur ermittelt. Damit war es möglich, Seebeckkoeffizienten, Leitfähigkeiten, und Hallkoeffizienten der Schichten in einem Temperaturbereich von 80...400K zu messen.

Die Ladungstransporteigenschaften der Co-gesputterten Schichten ungetemperten Proben lassen in Übereinstimmung mit den Strukturuntersuchungen zwei Klassen ($T_S < 220^\circ\text{C}$; $T_S \geq 220^\circ\text{C}$) zu Tage treten. Niedrige Substrattemperaturen resultieren zwar in vergleichsweise hohe Seebeckkoeffizienten aber sehr geringen Leitfähigkeiten. Seebeckkoeffizienten und Leitfähigkeiten steigen nach dem Tempern an und ordnen sich in der Qualität des Temperaturverlaufs in alle anderen Schichten ein. Die Klasse der Schichten höherer

Substrattemperaturen zeigen kaum geänderte Seebeckkoeffizienten nach dem Tempern, wohl aber eine Zunahme der Leitfähigkeit besonders bei niedrigen Temperaturen. Die Leitfähigkeiten befinden sich jedoch stets auf niedrigerem Niveau gegenüber den Einkristallwerten bei vergleichbar guten Seebeckkoeffizienten.

Der Trend der Seebeckkoeffizienten über verschiedene Substrattemperaturen lässt sich mit der Änderung der Trägerdichte beschreiben, die dem Fehlordnungmodell nach DRABBLE, GOODMAN folgt. Seebeckeffekt und Leitfähigkeiten zeigen zumindest qualitativ den generellen, gegensätzlichen, trägerdichteabhängigen Verlauf ROWE, BHANDARI [4].

Der Tellurgehalt und der strukturelle Einbau des Tellurs bestimmen beide die entscheidenden Größen Seebeckkoeffizient und Leitfähigkeit. Zu hohes Tellurüberangebot aus der Tellursputterquelle scheint bei hohen Substrattemperaturen keinen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Schichten auszuüben.

8. Die nahezu konstante Zusammensetzung im Substrattemperaturbereich $220^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{S}} \leq 300^{\circ}\text{C}$ und die Ergebnisse der Co-Sputterexperimente machten eine zweite Sputterquelle überflüssig. Stattdessen wurde ein $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Target mit einem 20at% Tellurüberschuss hergestellt.

Mit diesem Target und höheren Umgebungstemperaturen ($T_{\text{Z}} \geq 300^{\circ}\text{C}$) lassen sich hohe Seebeckkoeffizienten bei gleichzeitig hohen Substrattemperaturen erreichen. Der Bereich der Umgebungstemperaturen, in dem die Zunahme der Seebeckkoeffizienten erfolgt, ist aber mit einer gleichzeitigen starken Abnahme der Trägerdichte verbunden. Wiederum resultieren diese entgegengesetzten Verläufe in einer zu niedrigen Leitfähigkeit. Allerdings steigt die Beweglichkeit der Ladungsträger bei kleineren Trägerdichten steil an. Dieser Anstieg könnte mit der Annäherung der Zusammensetzung an die tellurseitige Grenze des Existenzgebietes der δ -Phase zusammenhängen. Das Existenzgebiet der δ -Phase verschiebt sich mit zunehmendem Antimonanteil zu niedrigeren Tellurkonzentrationen und damit zu größeren Trägerdichten. Wenn die Beweglichkeit mit der Grenze des Existenzgebietes zusammenhängt, sollten die höheren Trägerdichten eine Steigerung der Leitfähigkeit erwarten lassen. Bestätigung fanden diese Überlegungen durch die Herstellung eines $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ -Targets und der Messung der Transporteigenschaften der daraus hergestellten Schichten. So konnten ein Seebeckeffekt von $182 \mu\text{V/K}$ bei gleichzeitiger Leitfähigkeit von 1150 S/cm bei $T_{\text{S}}=260^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{Z}}=380^{\circ}\text{C}$ erreicht werden ($(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ -Einkristall HEILIGER [5]; $S=185 \mu\text{V/K}$, $\sigma=1400 \text{ S/cm}$).

Mit obigen Werten ergibt sich für die Einkristallreferenz ein power factor $S^2\sigma=4,8 \text{ W/K}^2\text{m}$ und für die Schicht $S^2\sigma=3,8 \text{ W/K}^2\text{m}$.

9. Es wurde versucht die positiven Resultate der Darstellung p-leitender Schichten auf Schichten vom n-Leitungstyp zu übertragen. Dies ist teilweise gelungen. Röntgendiffraktografisch zeigen sich die n-Schichten weniger texturiert als die p-leitenden Schichten gleicher Substrattemperatur, was durch Zunahme der Defektdichte bei den etwas höheren Schichtdicken erklärt werden könnte.

Für n-leitende Bi_2Te_3 -Schichten ist die tellurseitige Grenze des Existenzgebietes der δ -Phase (maximaler Telluranteil) nicht erreichbar, da ab der stöchiometrischen Zusammensetzung ein Übergang zum anderen Leitungstyp erfolgt. Das Erreichen dieser Grenze war bei den p-leitenden Schichten einer Zunahme der Hallbeweglichkeit verbunden. Eine mögliche Interpretation des Beweglichkeitanstiegs wurde mit der Abnahme der Höhe der Streupotentiale an den Korngrenzen gegeben. Analog zu den p-leitenden Schichten gibt es eine optimale Trägerdichte bei der die besten thermoelektrischen Eigenschaften feststellbar sind. Zufriedenstellende Ergebnisse werden ebenfalls wie bei p-leitenden Schichten bei $T_S=260^\circ\text{C}$ und $T_Z=380^\circ\text{C}$ (s. 8. These) erzielt.

10. Der Vergleich der gemessenen Schichteigenschaften mit den Einkristallmodell [1] zeigt eine Abweichung der Seebeckkoeffizienten bei Raumtemperatur die auf unterschiedliche effektive Streuexponenten [3] der Ladungsträger bei verschiedener Trägerdichte hindeutet. Effektive Streuexponenten können aus den Beiträgen verschiedener Streumechanismen gebildet werden. Es wurde auf der Grundlage des Mayadas-Shatzkes-Modells für Korngrenzenstreuung [6] gezeigt, dass verschieden große Streupotentiale den Rückgang der Leitfähigkeit und Beweglichkeit annähernd quantitativ, zumindest aber qualitativ erklären können. Die Ergebnisse legen es nahe, die Sicht auf den Zusammenhang zwischen Tellurgehalt und messbarer Trägerdichte zu verfeinern. Lokale Anreicherung oder Verarmung von Tellur an den Korngrenzen können Ursache für unterschiedliche Streupotentiale sein. Andere Ursachen der Ladungstransportänderungen gegenüber dem Einkristall können z.B. Bandstrukturänderungen durch lokale Stressbereiche sein.

11. Die Möglichkeit der Realisierung von thermoelektrischen Bauelementen mit den hocheffektiven Sputterschichten zeigen die gefertigten Muster auf Grundlage zweier Generatorstrukturen und einer Kühlerstruktur. Die Generatorstrukturen wurden hinsichtlich der elektrischen, maximalen verfügbaren Leistung optimiert. Dabei wurde angenommen, dass die thermische Ankopplung von Wärmequelle und -senke an die aktiven Schichten über Wärmewiderstände erfolgt, die die verfügbare Temperaturdifferenz vermindern. Die experimentell erhaltenen Leistungen der Generatoren lag nur bei etwa 1/5 bzw. 1/11 des berechneten Wertes. Als Kühleranordnung wurde eine näherungsweise radialsymmetrische Anordnung gewählt. Diese Geometrie minimiert den „schädlichen“ Einfluss der Umgebungsstrahlung. An der Kühlerstruktur wurde nur ca. 1/30 der berechneten maximalen Temperaturdifferenz gemessen.

Die Differenzen der Berechnungen und der experimentellen Ergebnisse können auf technologische Probleme bei der ohmschen Kontaktierung und Wärmeankopplung der Halbleiterschichten mittels der vorgesehenen Nickel-Metallkontakte zurückgeführt werden. Außerdem lag zum Zeitpunkt der Berechnung und der Herstellung der Applikationsmuster nur eine Herstellerangabe der Wärmeleitfähigkeit der Substrate vor, die sich später als etwa 50% zu niedrig herausstellte. Nichts desto weniger wurde die Funktionsfähigkeit prinzipiell nachgewiesen.

Literaturverweise

- [1] M. Stordeur
Dissertation B, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg 1985

- [2] I. Stark, M. Stölzer, M. Stordeur
Preparation of highly effective p-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ and n-Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} films
Proceedings of the XV International Conference on Thermoelectrics
Pasadena 1996 S. 445-449

- [3] M. Stölzer
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle 1991

- [4] D.M. Rowe, C. M. Bhandari
Optimization of Carrier Concentration
in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. D.M. Rowe), CRC Press Inc. 1995

- [5] W. Heiliger
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle 1980

- [6] H. Faust
Diplom, Martin-Luther-Universität Halle 1992

Danksagung

Für die Möglichkeit, im Rahmen des Forschungsprojektes des Landes Sachsen-Anhalt “Darstellung, Strukturierung und komplexe physikalische Charakterisierung thermoelektrischer V_2VI_3 -Halbleiterschichten sowie Optimierung für zukünftige Anwendungen” diese Dissertation anzufertigen, danke ich dem Projektleiter Herrn Dr. M. Stölzer.

Die Betreuung der Promotion übernahm Herr Doz. Dr. M. Rost, dem ich für das motivierende Interesse am Fortgang der Arbeiten, sowie für aufschlussreiche Gespräche über Beschichtungs- und Messtechnik Dank schulde.

Herrn Dipl.-Phys. V. Bechstein danke ich für den Ausbau und die Wartung des Transportmessplatzes sowie für das Design der Musterbauelemente.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Schichtmorphologie wären nicht möglich gewesen ohne die Zusammenarbeit mit der Fachgruppe Festkörperspektroskopie und die tatkräftige Mithilfe von Herrn Dipl.-Ing. H. Mähl.

Röntgendiffraktografische Messungen wurden im Kristalllabor des Fachbereiches Physik der Martin-Luther-Universität durch Herrn Dr. Ch. Eisenschmidt durchgeführt, wofür ihm an dieser Stelle gedankt sei.

Mein Dank richtet sich an Frau K. Waldheim und Frau M. Zingler für die Arbeiten bei Strukturierung der Messproben und vielfältige technisch-organisatorische Unterstützung.

Des Weiteren sage ich danke zu Frau E. Graichen für ortsaufgelöste Messungen der Seebeckkoeffizienten einiger Schichten mit der Rasterthermospannungssonde.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der „Gesellschaft zur Fertigung von Dünnschicht-Thermogeneratorsystemen D.T.S.“ GmbH für die geleistete Arbeit bei der Anfertigung der Musterbauelemente.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle, Oktober 2000

Lebenslauf

Jens Meusel

Pfännerhöhe 32

06110 Halle

Persönliche Angaben

Staatsangehörigkeit: deutsch

Alter: 33

Geburtsort: Weimar

1974 - 1984

Ausbildung

Zehnklassige allgemeinbildende Oberschule

99268 Buttstädt/Thüringen

1984 - 1986

Spezialklassen für Mathematik/Physik der Martin Luther Universität

Halle

06108 Halle

Abitur

1989 - 1993

Martin Luther Universität Halle

06108 Halle

Studium der Physik

1993 - 1994

University of Sheffield

Sheffield UK

drei Trimester als Gaststudent

english workshop am „Castle College“ (Teilnahme am Sprachkurs)

1994 - 1995

Martin Luther Universität Halle

06108 Halle

Diplom

1996 - 2000

wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Halle/ Angewandte

Physik

2000

Mitarbeiter F/E D.T.S. GmbH

06118 Halle

1986-1989

Wehrdienst als Soldat auf Zeit