

Aufbau und Optimierung einer Dreifach- Elektronenstrahlverdampfungsanlage zur Herstellung binärer und ternärer Systeme für Thermosensoren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von M.Sc. Philipp Lorenz

Gutachter

1. apl. Prof. Dr. Frank Schmidl, Universität Jena
2. Prof. Dr. Joachim Albrecht, Hochschule Aalen
3. Prof. Dr. Hermann Kohlstedt, Universität Kiel

Tag der Disputation: 09.08.2022

Teile dieser Dissertation wurden zur Veröffentlichung eingereicht:

„Electron beam co-deposition of thermoelectric BiSb thin films
from two separate targets“

Philipp Lorenz, Gabriel Zieger, Jan Dellith, Heidemarie Schmidt

Thin Solid Films, doi: [10.1016/j.tsf.2022.139082](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139082)

In dieser Arbeit wurde auf Grundlage der weltweit ersten¹ kommerziellen Dreifach-Elektronenstrahlverdampfereinheit (e-Strahl) ein System aus drei parallel und individuell steuerbaren e-Strahlverdampfern entworfen, aufgebaut und optimiert. Damit können unäre, binäre und ternäre Thermoelektrika mit frei wählbarer Stöchiometrie abgeschieden werden. Besonderer Wert wurde dabei auf die reproduzierbare und homogene Beschichtung von 10 cm-Standardsubstraten gelegt, um eine spätere Verwendung in der serientauglichen Herstellung von Sensoren zu ermöglichen.

Eine besondere Hürde war dabei die unabhängige Messung der Beschichtungsraten ohne gegenseitige Beeinflussung durch die jeweils anderen Quellen. Hierzu wurden drei separate Schwingquarze eingesetzt, für die individuelle Halterungen und speziell optimierte Kollimatorrohre entworfen wurden, die den Öffnungswinkel der Quarze stark eingrenzen und die Eintrittsebene des Dampfes näher an die Quellen verlagern, wodurch das Übersprechen wesentlich reduziert werden konnte.

Zur Optimierung der Ratenbestimmung und Umsetzung einer automatisierten Echtzeitregelung der Raten wurde in einem Zwischenschritt eine zweifach-e-Strahlverdampfungsanlage in Betrieb genommen und optimiert. Zur Qualifizierung wurden binäre $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten hergestellt und mit thermisch verdampften Proben, einem Standard-Fertigungsverfahren, vergleichend charakterisiert. Dabei wurde die Stöchiometrie im Bereich von $0,08 \leq x \leq 0,16$ variiert.

Im Zuge der Optimierung erreichten mittels e-Strahl-Co-Verdampfung hergestellten Schichten vergleichbare thermoelektrische Eigenschaften mit geringer Streuung der Schichtqualität und guter Reproduzierbarkeit der Beschichtung.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden zur Optimierung der dreifach-e-Strahlanlage genutzt. Bei der abschließenden Qualifizierung konnten ternäre $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten zuverlässig und reproduzierbar in der gewünschten Stöchiometrie abgeschieden werden, wobei die reale Stöchiometrie mittels wellenlängendispersiver e-Strahlmikroanalyse überprüft wurde. Die Schichten wurden sowohl auf Glas, als auch auf Polyimid hergestellt und anschließend bzgl. Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit sowie rasterelektronenmikroskopisch hinsichtlich der Struktureigenschaften untersucht. Damit konnte ein deutlicher Einfluss des Substrates auf die thermoelektrischen Eigenschaften gezeigt werden. Durch eine anschließende thermische Nachbehandlung konnten Powerfaktor und Gütezahl zT weiter gesteigert werden. Dabei wurde im Vergleich mit typischen Literaturwerten sehr gute maximale thermoelektrische Gütezahl $zT=0,92$ erreicht.

¹lt. Aussage des Herstellers

Construction and optimisation of a three-source electron beam evaporation system for the deposition of binary and ternary films for thermal sensors

In this work, a system of three electron beam (e-beam) evaporators was developed, built and optimized based on the first commercial threefold e-beam evaporation unit in the world². The evaporators can be controlled individually and in parallel to fabricate unary, binary and ternary thermoelectric films with arbitrary stoichiometry. This was done with special focus on the reproducible and homogeneous deposition on 10cm standard substrates to enable the series fabrication of sensors using this system.

A big challenge was to separate the measurement of each deposition rate without cross talk from the other sources, respectively. To achieve this, individual supports were developed for three separate quartz crystals including optimized collimator tubes which drastically limit the field of view and shift the entry plane of the vapor towards the sources. As a result, the cross talk could be significantly reduced.

To optimize the determination of the deposition rates and realize an automated real time control of these rates, in an intermediate step a twofold e-beam evaporation system was put into operation and optimized. Binary $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ layers with $0,08 \leq x \leq 0,16$ were fabricated and characterized to qualify the optimized setup and compared to layers fabricated by thermal evaporation, which is a standard deposition method. The optimized layers achieved comparable results with low spread in the film quality and good reproducibility.

Based on these results, the threefold e-beam evaporation unit was further optimized. The final qualification resulted in the reliable and reproducible deposition of ternary $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ layers. Electron probe microanalysis was used to verify the stoichiometry. The layers were deposited on glass as well as on polyimide. Afterwards, their Seebeck coefficient and electrical conductivity were determined and scanning electron microscopy was used to analyze structural properties. By this, a significant influence of the substrate could be shown. By post process thermal annealing, power factor and figure of merit zT could be further increased. A maximum $zT = 0,92$ could be achieved, which is a very good result with respect to values from literature.

²as stated by the manufacturer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen der Thermoelektrika und ihrer Herstellung	7
2.1	Thermoelektrische Sensoren	7
2.1.1	Thermische Sensoren	7
2.1.2	Thermoelektrische Sensoren	8
2.2	Thermoelektrika	10
2.2.1	Thermoelektrischer Effekt	10
2.2.2	Gütezahlen für thermoelektrische Materialien	11
2.2.3	Elektrische Leitfähigkeit	12
2.2.4	Seebeck Effekt	14
2.2.5	Wärmeleitfähigkeit	16
2.2.6	Thermoelektrische Materialien	17
2.3	Herstellung dünner Schichten mittels PVD	20
2.3.1	Thermisches Verdampfen	22
2.3.2	Kathodenzerstäubung	24
2.3.3	Laserablation	26
2.3.4	Elektronenstrahlverdampfen	27
3	Konzeption, Aufbau und Optimierung einer Beschichtungsanlage für ternäre Systeme	29
3.1	Konzeption der Beschichtungsanlage	29
3.1.1	Zielparameter der abzuschleifenden Schichten	29
3.1.2	Eigenschaften der Anlage	30
3.2	Aufbau der Bedampfungsanlage	32
3.2.1	Rezipient und Verdampfereinheit	33
3.2.2	Ermittlung der Schichtdickenhomogenität	33
3.2.3	Substratheizung	39
3.2.4	Wärmeübertrag durch Beschichtung	39
3.2.5	In situ Ratenmessung	41
4	Herstellung und Charakterisierung binärer thermoelektrischer dünner Schichten	45
4.1	Schichtcharakterisierung	46
4.1.1	Messung des Seebeck-Koeffizienten	47
4.1.2	Messung des Flächenwiderstands	49
4.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	52

4.1.4	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie	52
4.1.5	Röntgendiffraktometrie	53
4.2	Herstellung dünner BiSb-Schichten	55
4.2.1	Mittels thermischer Mischverdampfung	55
4.2.2	Vergleich thermischer Verdampfung zum Elektronenstrahlver- dampfen	61
4.2.3	Einfluss durch thermische Ausheilung auf Schichten beider Verfahren	66
5	Herstellung und Charakterisierung ternärer thermoelektrischer dün- ner Schichten	73
5.1	Optimierung der Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage	74
5.1.1	Realisierung einer unabhängigen Ratenmessung und Steuerung	74
5.1.2	Optimierung des Materialabtrags im Tiegel	77
5.1.3	Rateneinstellung	80
5.2	Herstellung dünner BiSbTe-Schichten	82
5.2.1	Einfluss von Schichtdicke und Substrat auf die thermoelektri- schen Eigenschaften	83
5.2.2	Einfluss thermischer Nachbehandlung auf die thermoelektri- schen Eigenschaften	86
5.3	Einfluss thermischer Nachbehandlung auf die Thermoelektrische Lei- stungszahl zT	92
6	Zusammenfassung	95
	Literatur	99

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Entdeckung der Thermoelektrika im frühen 19. Jahrhundert durch Thomas Johann Seebeck haben sich diese Materialien zur Nutzung in vielen Anwendungen etabliert. Sie können unter Verwendung des Peltier-Effektes zum geregelten Kühlen kleiner Elemente angewendet werden. Als thermoelektrische Generatoren dienen sie der Energiegewinnung, wodurch bspw. die Abwärme industrieller Anlagen oder die Abgase von Kraftfahrzeugen nutzbar werden, aber auch im Antrieb von Weltraumsonden finden sie Anwendung.

Am Leibniz-IPHT werden Thermoelektrika in Form von dünnen Schichten unter anderem verwendet, um Strahlungssensoren zu entwickeln. Diese basieren auf der Ausnutzung des Seebeck-Effekts, wonach ein Temperaturgradient in einem Thermoelektrikum eine von außen messbare elektrische Spannung erzeugt. Diese thermoelektrischen Sensoren zeichnen sich durch ihre sehr einfache und kompakte Einsetzbarkeit aus, da sie im Gegensatz zu vielen anderen Sensortypen keine externe Stromversorgung oder komplexe elektronische Ausleseschaltung benötigen, um ein nutzbares Signal zu erzeugen.

Angewendet werden die am Leibniz-IPHT gefertigten Sensoren unter anderem in verschiedenen medizinischen Geräten zur Kontrolle von Gaszusammensetzungen wie bspw. des CO₂-Gehalts der Atemluft oder zur Überwachung von Anästhesiegasen. Gerade durch die im Jahr 2020 aufgekommene Corona-Pandemie ist der Bedarf an entsprechender Technik stark gestiegen und unterstreicht damit die Bedeutung der Herstellung solcher Sensoren. Aber auch in vielen Weltraummissionen werden thermoelektrische Sensoren eingesetzt, bspw. in den Mars-Rovern Curiosity und Perseverance sind Sensoren des Leibniz-IPHT zur berührungslosen Messung der Oberflächentemperatur des Planeten verbaut. Hier sind die Langlebigkeit und Robustheit sowie der weite Messbereich und die kompakte Integrierbarkeit mit dem daraus resultierenden geringen Gesamtgewicht von wesentlichem Vorteil.

Effizienz und Empfindlichkeit derartiger Sensoren hängen von verschiedenen Parametern wie den Charakteristika der verwendeten Absorber, dem strukturellen Aufbau und der Auswahl der Trägermaterialien ab. Insbesondere aber sind die zur Spannungserzeugung eingesetzten thermoelektrischen Materialien und ihre Eigenschaften entscheidend (siehe Kapitel 2). In dieser Arbeit wurde daher der Fokus auf die Herstellung thermoelektrischer Dünnschichten gelegt. Hier haben sich unäre und binäre Materialien für die praktische Anwendung etabliert [1–6]. Allerdings spielen

komplexere Materialien aus mehr als zwei Elementen eine wichtige Rolle, da mit diesen verbesserte thermoelektrische Eigenschaften erreichbar sind [7–11]. Diese stellen entsprechend eine wichtige Voraussetzung für die weitere Leistungssteigerung thermoelektrischer Sensoren dar. Allerdings steigt mit der Komplexität der Materialien auch die Schwierigkeit, sie gleichzeitig verlässlich, effizient und präzise herzustellen. Entsprechend wurde in dieser Arbeit eine Schichtabscheidungsanlage aufgebaut und optimiert, die diese Möglichkeiten für die Herstellung von Thermoelektrika aus bis zu drei Elementen vereint.

Die bisher mit sehr guten Ergebnissen verwendete thermoelektrische Paarung aus Antimon und Bismutantimonit bietet gerade bei dem p-leitenden Antimon noch großes Verbesserungspotential. Hier soll an Materialien mit deutlich höheren Gütezahlen geforscht werden um diese nach Erreichen einer stabilen und reproduzierbaren Herstellung im Sensorverbund einsetzen und für die serienmäßige Fertigung etablieren zu können. Entsprechend ist der Schritt zu komplexeren Materialkompositionen von großem Vorteil. Dünne binäre Sb_2Te_3 -Schichten können bereits deutlich höhere Gütezahlen im Vergleich zu unären Sb-Schichten aufweisen [1, 2, 5]. Durch die Möglichkeit der Herstellung ternärer Schichten können noch deutlich höhere Gütezahlen erreicht werden [7–9].

Um die passende Beschichtungsmethode zu ermitteln wurden verschiedene häufig verwendete PVD-Verfahren miteinander verglichen und entsprechend ihrer Anwendbarkeit für diese Problemstellung bewertet. Dabei wurde das Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung als besonders geeignet identifiziert. Es ermöglicht im Bereich unärer und binärer Materialien die Herstellung dünner Schichten hoher Reinheit und präziser Zusammensetzung bei gleichzeitig hoher Effizienz bzgl. des Arbeitsaufwandes, der Geschwindigkeit und der Betriebskosten. Gleichzeitig wird durch das Co-Verdampfen ein hohes Maß an Flexibilität erreicht [12]. Die Konzeption und Umsetzung einer für das simultane Verdampfen aus bis zu drei Quellen geeigneten Elektronenstrahl-Co-Verdampfungsanlage zur Herstellung insbesondere dünner ternärer thermoelektrischer Schichten ist in Kapitel 3 beschrieben. für die praktische Einsetzbarkeit auch im Bereich der effizienten Herstellung von Sensoren wurde dabei die Möglichkeit der Beschichtung von Substraten mit 10 cm Durchmesser bei hoher Homogenität und Reproduzierbarkeit der Schichten angestrebt.

Zum möglichst flexiblen Einsatz der Anlage sollte außerdem die Stöchiometrie der thermoelektrischen Schichten frei und präzise einstellbar sein. Dies erfordert eine jeweils unabhängige Ratenmessung der drei Quellen mit einem möglichst geringen Übersprechen und die darauf basierende kontinuierliche Echtzeitregelung der Raten. Die daran geknüpften Anforderungen wurden bei der Untersuchung binärer Schichten und der erreichten Qualität im Vergleich zum etablierten Verfahren der thermischen Mischverdampfung verglichen. Hierzu wurden Schichten vergleichbarer Dicke mit beiden Methoden hergestellt, wobei die Stöchiometrie variiert wurde. Im Anschluss wurden die Proben charakterisiert und vergleichend ausgewertet (Kapitel 4). Die daraus folgenden Optimierungen der dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage sind in Abschnitt 5.1 beschrieben.

Abschnitt 5.2 und Abschnitt 5.3 stellen die abschließende Qualifizierung der optimierten Anlage anhand der Herstellung, Untersuchung und Bewertung ternärer $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten dar.

Ziel war dabei, die Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage nach Abschluss dieser Arbeit für die Herstellung von Thermosensoren auf Waferlevel im Leibniz-IPHT nutzen zu können.

Kapitel 2

Grundlagen der Thermoelektrika und ihrer Herstellung

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die physikalischen Grundkenntnisse der für diese Arbeit benötigten Größen und Methoden gegeben werden. Zuerst werden die Sensoren vorgestellt, welche mit Hilfe der in dieser Arbeit beschriebenen Anlage und der darin hergestellten Schichten verbessert werden sollen. Danach wird der in diesen Sensoren zur Messung verwendete thermoelektrische Effekt vorgestellt und eine Klassifizierung für entsprechende Materialien eingeführt. Weiterhin wird etwas näher auf die drei maßgeblichen physikalischen Vorgänge, den Seebeck-Effekt, die elektrische Leitfähigkeit und die thermische Leitfähigkeit eingegangen, durch welche thermoelektrische Materialien charakterisiert werden und ein Überblick über verschiedene Thermoelektrika gegeben.

Verschiedene Verfahren zur Herstellung thermoelektrischer dünner Schichten werden vorgestellt und abschließend werden einige der für diese Arbeit verwendeten Konzepte der Schichtcharakterisierung erläutert.

2.1 Thermoelektrische Sensoren

2.1.1 Thermische Sensoren

Zur Messung der Oberflächentemperatur eines physikalischen Körpers werden meist Kontaktthermometer eingesetzt. Befindet sich das Objekt beispielsweise jedoch an einer nur schwer zugänglichen Position, ist zu empfindlich um ein Messgerät daran anzubringen, oder die Messung der Temperatur am Objekt würde ebenjene stark beeinflussen, so empfiehlt sich eine berührungslose Temperaturmessung. Hierfür können in Abgrenzung zu Kontaktthermometern beispielweise Strahlungssensoren eingesetzt werden.

Jeder reale Körper entsendet aufgrund seiner Temperatur elektromagnetische Strahlung an seine Umgebung. Diese Strahlung kann zur Bestimmung seiner Temperatur verwendet werden. Die Gesamtstrahlungsleistung P (in W) der Oberfläche eines

Körpers ist über das Stefan-Boltzmann-Gesetz wie folgt definiert:

$$P = \varepsilon_{tot} \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4. \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt T die absolute Temperatur (in K), A die abstrahlende Fläche (in m^2) und $\sigma_{SB} \approx 5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$ die Stefan-Boltzmann-Konstante. Der totale Emissionsgrad ε_{tot} beschreibt die Abstrahlungsfähigkeit des zu messenden Gegenstands. Der Emissionsgrad $\varepsilon_{tot}=1$ beschreibt einen idealen schwarzen Körper und ein Emissionsgrad $0 < \varepsilon_{tot} < 1$ beschreibt ein reales (graues) Objekt, dessen Leistungsabgabe entsprechend reduziert ist. Im Allgemeinen ist ε eine Funktion der Temperatur, wobei ε in kleinen Temperaturintervallen näherungsweise als konstant angesehen werden kann. Weiterhin ist zu beachten, dass der spektrale Emissionsgrad sowohl von der Wellenlänge der emittierten Strahlung als auch von der Temperatur des Körpers abhängt ($\varepsilon=\varepsilon(T, \lambda)$).

Zur Messung dieser vom Körper emittierten Strahlungsleistung P bietet sich aufgrund ihrer im allgemeinen breiten spektralen Empfindlichkeit der Einsatz von thermischen Sensoren an. Eine vereinfachte schematische Darstellung zur kontaktlosen Strahlungsleistungsmessung ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Ein für den entsprechenden Wellenlängenbereich möglichst stark absorbierendes Material, im weiteren nur Absorber genannt, erfasst die Wärmestrahlung, welche die zu ihm gewandte Oberfläche eines Körpers emittiert. Durch Absorption dieser Strahlung erhöht sich die Temperatur des Absorbers und die damit in Kontakt befindliche thermische Masse. Die Temperatur T der thermischen Masse kann beispielsweise mit Hilfe eines hier angebrachten Thermometers bestimmt werden. Um eine kontinuierliche Messung der Strahlungsleistung zu ermöglichen, wird die thermische Masse an eine Wärmesenke bekannter Temperatur T_0 gekoppelt. Mit der Kenntnis des Wärmeleitwertes G (in W K^{-1}) dieser Kopplung, kann die Strahlungsleistung P beispielsweise über

$$P \approx G \cdot (T - T_0) \quad (2.2)$$

ermittelt werden. Dies gilt nur für hinreichend kleine Temperaturdifferenzen, da G im Allgemeinen von der Temperatur abhängig ist.

Weiterhin kann bei hinreichend bekannter Wärmekapazität C der thermischen Masse auch die thermische Zeitkonstante τ (in s) über $\tau = C/G$ bestimmt werden, welche Aufschluss über die mögliche Geschwindigkeit der Messung mit einem solchen Sensor liefert.

2.1.2 Thermoelektrische Sensoren

Eine Temperaturmessung am Absorber bzw. der dazugehörigen thermischen Masse ist für miniaturisierte Sensoren oft nicht realisierbar. Stattdessen kann der Temperaturgradient entlang der thermischen Kopplung durch thermoelektrische Materialien gemessen werden. Dies kann realisiert werden, indem das thermoelektrische Mate-

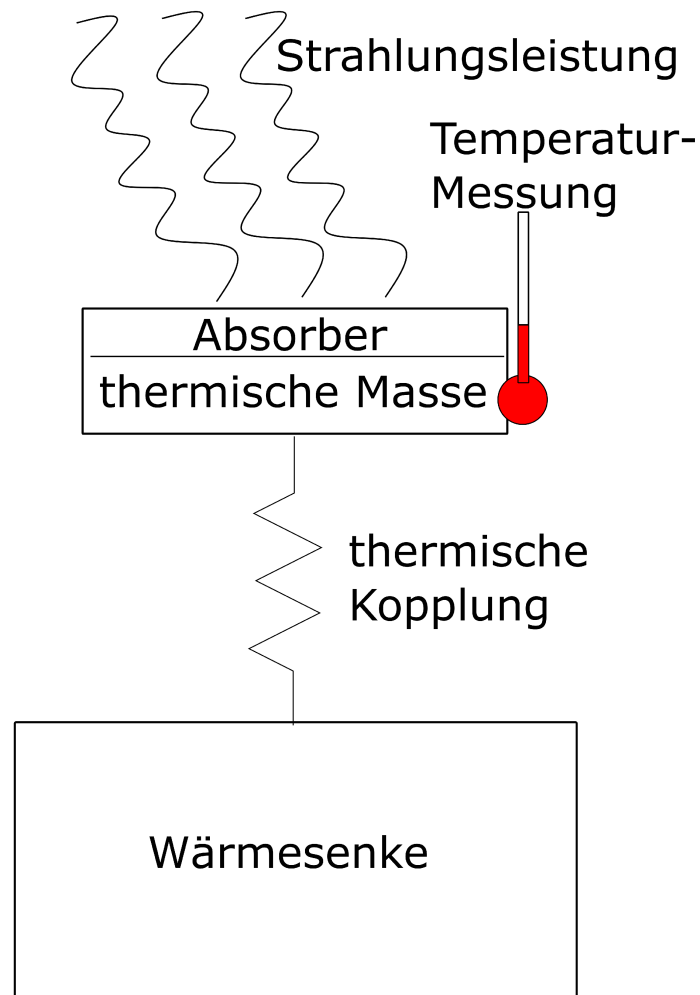


Abbildung 2.1: Schematische vereinfachte Darstellung eines thermischen Strahlungssensors. Auf den Absorber treffende Strahlung wird in Wärme umgewandelt und heizt diesen und die damit in Kontakt befindliche thermische Masse auf, deren Temperatur T gemessen wird. Die Kopplung an eine Wärmesenke bekannter Temperatur T_0 ermöglicht bei bekanntem Wärmeleitwert G , die Bestimmung der Strahlungsleistung P .

rial so angebracht wird, dass jeweils ein Ende mit der Wärmesenke und eines mit der thermischen Masse in Verbindung steht. In der Praxis werden hier Thermopaare statt einzelner Elemente verwendet (siehe Abschnitt 2.2). Diese Materialien erzeugen durch Anlegen eines Temperaturgradienten eine zur Temperaturdifferenz proportionale elektrische Spannung, die als Messgröße ausgelesen werden kann.

Bei verschiedenen Sensoren, die am Leibniz-IPHT hergestellt werden, wird der Absorber mittig auf eine über ein Silizium-Fenster aufgespannte Membran aufgebracht. Zwischen dem Absorber und dem Rahmen des Siliziumfensters, welcher die Wärmesenke darstellt, befinden sich die zuvor angesprochenen thermoelektrischen Materialien in Form von schmalen Stegen, auch Thermoschenkel genannt. Diese werden in Thermopaaren aus p- und n-leitenden Materialien verwendet und üblicherweise werden viele dieser Thermopaare in einer Reihenschaltung um den Absorber herum aufgebracht um die entstehende Spannung zu erhöhen. Die Gesamtheit dieser in Reihe geschalteten Thermopaare wird auch als Thermosäule bezeichnet. Diese und der Absorber befinden sich bei den entsprechenden Sensoren auf einer dünnen Siliziumnitridmembran. Diese weist eine sehr geringe Wärmeleitung auf, wodurch der sich ausbildende Temperaturgradient möglichst groß gehalten werden kann.

Für thermoelektrische Sensoren sind demzufolge drei Komponenten besonders relevant, deren Charakteristika die Leistungsfähigkeit der Sensoren essentiell beeinflussen:

- Absorber
- Membran
- thermoelektrische Materialien

Die in dieser Arbeit aufgebaute und optimierte 3-fach-Elektronenstrahlanlage dient der Untersuchung thermoelektrischer Materialien um die Leistungsfähigkeit derartiger Sensoren weiter zu steigern.

2.2 Thermoelektrika

2.2.1 Thermoelektrischer Effekt

Im frühen 19. Jahrhundert entdeckte Thomas Johann Seebeck, dass eine Kompassnadel ausschlug, welche sich über zwei ringförmig miteinander verbundenen Leitern befand, deren Kontaktstellen auf unterschiedliche Temperaturen gebracht wurden [13]. Der dabei in den Leitern erzeugte Temperaturgradient bewirkt eine Thermodiffusion der Ladungsträger in den Materialien. Durch diese Ladungsträgerbewegung entsteht um die Leiter ein Magnetfeld. Das zugrunde liegende Phänomen wird als thermoelektrischer Effekt bezeichnet.

Verbindet man, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, zwei Leiter unterschiedlichen Materials auf einer Seite elektrisch miteinander und bringt diese Kontaktstelle auf die Temperatur T_h , sowie die beiden freien Enden auf eine davon verschiedene Tempe-

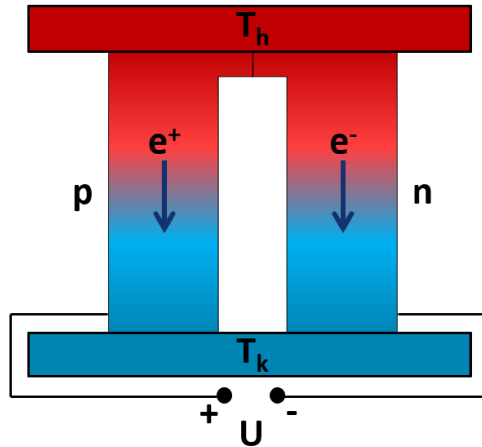


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Thermopaars. Zwei Materialien unterschiedlichen Leitungstyps sind in Reihe geschaltet. An der Kontaktstelle der Materialien wird durch ein anliegendes Objekt Wärme eingebracht und führt so zu einem Temperaturgradienten in den Materialien. An den offenen Enden kann der durch die Thermodiffusion in den Materialien hervorgerufene Spannungsabfall gemessen werden.

ratur T_k , so kann an den freien Enden eine Spannung U gemäß

$$U = \int_{T_k}^{T_h} (\alpha_1 - \alpha_2) dT \quad (2.3)$$

gemessen werden. T_h und T_k beschreiben die Temperaturen an der heißen bzw. kalten Seite der Materialien, deren Seebeck-Koeffizienten mit α_1 und α_2 bezeichnet werden. Wählt man für die Thermoschenkel je ein n- und ein p-leitendes Material, so addieren sich die Beträge der Seebeck-Koeffizienten in Gleichung 2.3 und man erhält eine entsprechend höhere Gesamtthermospannung, weshalb in praktischen Aufbauten oft Thermopaare zum Einsatz kommen.

2.2.2 Gütezahlen für thermoelektrische Materialien

Eine Kenngröße zur Charakterisierung thermoelektrischer Materialien ist der thermoelektrische Powerfaktor PF (in $W/m/K^2$). Dieser setzt sich aus dem Seebeck-Koeffizienten α und der elektrischen Leitfähigkeit σ wie folgt zusammen:

$$PF = \alpha^2 \cdot \sigma \quad (2.4)$$

Der thermoelektrische Powerfaktor beschreibt die Fähigkeit eines Materials einen Wärmestrom in elektrische Leistung umzuwandeln. In thermoelektrischen Anwendungen zur Energiegewinnung mit nahezu unbegrenzter Wärmemenge und Kühlung (bspw. ein heißes Abluftrohr im Freien), ist es üblich die verwendeten Materialien bzgl. des Powerfaktors zu optimieren. Wenn hingegen die Geometrie des Aufbaus für die spezifische Anwendung zur Nutzung des Wärmestroms optimiert wurde, wie bspw. bei thermoelektrischen Sensoren, erreichen thermoelektrische Materialien ihren optimalen Wirkungsgrad durch die Maximierung der thermoelektrischen Gütezahl zT [14].

Diese dimensionslose Größe wurde Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts von Edmund Altenkirch in Folge seiner Untersuchungen zur Optimierung der Thermosäule [15] aufgestellt und berechnet sich wie folgt:

$$zT = PF \cdot \lambda^{-1} \cdot T = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \quad (2.5)$$

Sie besagt, dass ein gutes thermoelektrisches Material einen hohen Seebeck-Koeffizienten α und eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ , aber eine geringe thermische Leitfähigkeit λ aufweisen sollte. Ein hoher Seebeck-Koeffizient wird benötigt, um aus dem vorhandenen Temperaturunterschied eine möglichst hohe Thermospannung zu gewinnen. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit wird unter anderem für eine möglichst effiziente und kostengünstige Auslese benötigt, denn so werden hochfrequente Störungen sowie thermisches Rauschen bei der Spannungsmessung reduziert [16]. Weiterhin muss der Temperaturgradient möglichst groß werden, was zu der Anforderung an eine geringe Wärmeleitfähigkeit des thermoelektrischen Materials führt. Eine Methode zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit wurde bereits 1928 von A. Eucken und G. Kuhn dargestellt. Demnach führten Defekte in Kristallgittern zu einer Reduzierung der Gitterwärmeleitung ihrer untersuchten Materialien [17]. Dieses wichtige Erkenntnis wird häufig zur Optimierung thermoelektrischer Materialien angewendet.

Während die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten von dünnen Schichten mit vergleichsweise geringem Aufwand durchführbar sind, ist die exakte Messung der thermischen Leitfähigkeit dünner Schichten mit deutlich höherem Messaufwand verbunden. Aus diesem Grund wird in der Literatur oft nur der thermoelektrische Powerfaktor PF angegeben.

2.2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ in Metallen wurde bereits um 1900 von Paul Drude mit Hilfe der Annahme eines freien Elektronengases im Festkörper beschrieben [18]. Die freien Elektronen mit der Masse m_e und der Ladung e erfahren im Metall durch ein äußeres elektrisches Feld \vec{E} die Kraft $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$. Hierbei gilt die Bewegungsglei-

chung

$$m_e \cdot \dot{\vec{v}} + \frac{m_e}{\tau} v_D \vec{v} = -e\vec{E} \quad (2.6)$$

mit der Beschleunigung $\dot{\vec{v}}$, der Driftgeschwindigkeit $v_D \vec{v}$ und der Relaxationszeit τ , welche die mittlere Flugzeit eines Elektrons zwischen zwei Stößen beschreibt. Der mittlere Term wird auch Reibungsterm genannt, welcher die Wirkung von Stößen der Elektronen mit den Atomrümpfen geltend macht [18]. Betrachtet man hier den stationären Fall ($\dot{\vec{v}} = 0$), so folgt:

$$v_D \vec{v} = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E}. \quad (2.7)$$

Mit Hilfe der Volumendichte aller freien Elektronen n und der Stromdichte $\vec{j} = nev_D \vec{v}$ ergibt sich:

$$\vec{j} = \frac{\tau ne^2}{m_e} \vec{E}. \quad (2.8)$$

Weiterhin ist die elektrische Leitfähigkeit σ durch das Ohmsche Gesetz als der Proportionalitätsfaktor zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und der Stromdichte \vec{j} definiert:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (2.9)$$

Die elektrische Leitfähigkeit im Drude-Modell ergibt sich schließlich nach Gleichung 2.8 unter Verwendung von Gleichung 2.9 zu:

$$\sigma = \frac{\tau ne^2}{m_e}. \quad (2.10)$$

Das Drude-Modell beschreibt die elektrische Leitfähigkeit auf Grundlage der klassischen Mechanik. Durch die vereinfachte Annahme, dass alle Elektronen zum Stromtransport beitragen, konnten bei diversen Experimenten Abweichung zum Drude-Modell festgestellt werden.

Durch die Sommerfeld Theorie wurden dem Modell von Drude zwei Anpassungen hinzugefügt, wodurch die elektrische Leitfähigkeit bis heute sehr gut beschrieben werden kann. Zum einen wird Anstelle der Elektronenmasse m_e eine effektive Elektronenmasse m_e^* verwendet, wodurch der Einfluss des Atomrumpfgitters auf die Leitungsmechanismen berücksichtigt wird [19].

Zum anderen werden die Elektronen nicht mehr als freies Gas betrachtet sondern sind nach dem Pauli-Prinzip als Teilchen mit halbzahligen Spin und deshalb als Fermionen anzusehen. Somit gilt das Paulische Ausschließungsprinzip, was bedeutet

dass nur zwei Elektronen eines Atoms auf demselben Energieniveau anzutreffen sind, sie können in ihren Quantenzahlen nicht übereinstimmen. Demzufolge sind auch bei $T = 0 \text{ K}$ alle Energieniveaus bis zur Fermi-Energie E_F besetzt. Entsprechend können nur Elektronen mit Energien nahe der Fermi-Energie E_F durch das äußere Feld Energie aufnehmen. Bei Elektronen mit deutlich niedrigeren Energien sind alle benachbarten höheren Zustände bereits besetzt [18]. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für ein Energieniveau im k -Raum wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung (Gleichung 2.11) beschrieben, wobei \vec{k} den Wellenvektor der Elektronen beschreibt:

$$f_0(\vec{k}, T) = \left(e^{\frac{E(\vec{k}) - E_F}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}. \quad (2.11)$$

Das aus diesen Annahmen entwickelte Modell heißt Drude-Sommerfeld-Modell. Damit lässt sich der Elektronenbeitrag zur spezifischen Wärme eines Metalls als vernachlässigbar gegenüber dem Beitrag durch die Atomrümpfe (Phononenbeitrag) erklären. Weiterhin ist es mit Hilfe dieses Modells auch möglich die beim Seebeck-Effekt auftretende Thermokraft korrekt zu beschreiben [19].

Neben dem elektrischen Stromfluss können elektrische Felder in Metallen und Halbleitern aber auch durch Veränderungen der Temperatur oder des chemischen Potentials hervorgerufen werden. Diese Effekte werden mit Hilfe der Boltzmannschen Transportgleichung zusammengefasst:

$$E = \frac{j}{\sigma} + \alpha \frac{dT}{dz} - \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dz} \quad (2.12)$$

mit der Stromdichte j , der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ , dem Seebeck-Koeffizienten α , der absoluten Temperatur T , der Ortskoordinate längs des Leiters z , der Elementarladung e und dem chemischen Potential μ . Zur Berechnung von p-leitenden Materialien muss das Vorzeichen der Elementarladung entsprechend umgekehrt werden [20].

2.2.4 Seebeck Effekt

Legt man an ein Metall oder einen Halbleiter einen Temperaturgradienten $\Delta T = T_H - T_K$ an, so wird im Material eine Ladungsverschiebung ausgelöst, auch Thermodiffusion genannt. Hierbei bewegen sich die freien Ladungsträger von der heißen Seite schneller zur kalten Seite als umgekehrt, wie in Abbildung 2.3 für n-leitende Materialien schematisch dargestellt ist. Zur einfacheren Beschreibung des Phänomens sollen im folgenden nur die Elektronen als Ladungsträger betrachtet werden.

Die Elektronen der heißen Seite (T_H) besitzen eine höhere kinetische Energie und bewegen sich somit schneller durch das Material als die Elektronen der kalten Seite (T_K). Dies resultiert in einer durchschnittlichen Elektronendrift zur kalten Seite hin und dementsprechend entsteht an der heißen Seite eine effektive positive Ladung und an der kalten Seite eine effektive negative Ladung. Durch diese gerichtete

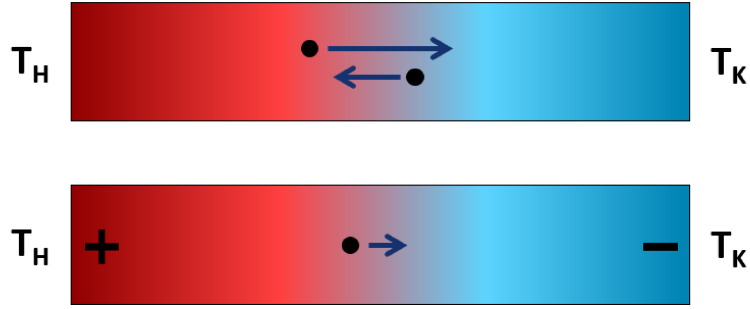


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der durch einen Temperaturgradienten in einem Material hervorgerufenen Thermodiffusion von Ladungsträgern (in diesem Fall für Elektronen) mit angedeuteten Driftgeschwindigkeitsvektoren. Oben: Elektronen am heißen Ende (T_H) besitzen mehr Energie und bewegen sich somit auch schneller durch das Material als die Elektronen am kalten Ende (T_K). Unten: Durch das Zusammenfassen der Driftgeschwindigkeitsvektoren ergibt sich eine effektive Thermodiffusion der Elektronen zum kalten Ende hin, was in einer negativ geladenen kalten Seite und einer positiv geladenen heißen Seite resultiert.

Ladungsträgerbewegung entsteht so ein elektrisches Gegenfeld E , dass dem Thermodiffusionsstrom entgegenwirkt, wodurch sich ein dynamisches Gleichgewicht im Material einstellt.

Mit Hilfe der Boltzmannschen Transportgleichung für lineare Leiter (2.12) lässt sich das, durch die mittels Temperaturgradient erzeugte Thermodiffusion, entstehende elektrische Feld zu

$$E = \left(\alpha - \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dT} \right) \frac{dT}{dz} \quad (2.13)$$

bestimmen. Hierfür wurden die Annahmen gemacht, dass sich im Gleichgewicht die Stromdichten aufheben ($j_{ges} = 0$) und das chemische Potential $\mu = \mu(z, T(z))$ im homogenen Leiter nur über die Temperatur vom Ort abhängt ($\mu = \mu(T(z))$) [20]. Nach [19] gilt für den Seebeck-Koeffizienten die Beziehung

$$\alpha = -\frac{1}{3e} \cdot \frac{d}{dT} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle \quad (2.14)$$

mit dem Betrag der Elektronengeschwindigkeit v und der Elektronenmasse m im thermischen Mittelwert der kinetischen Energie. Hier ist gut zu erkennen, dass die Änderung der mittleren kinetischen Energie mit der Temperatur maßgeblich den Seebeck Koeffizienten bestimmt. Unter Verwendung der Fermi-Dirac-Verteilung (Gleichung 2.11), welcher die Elektronen folgen, ergibt sich für den Seebeck-Koeffizienten

α somit [21]:

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2e \cdot E_F}. \quad (2.15)$$

2.2.5 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ (in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), oft auch als thermische Leitfähigkeit bezeichnet, ist ein Maß für den Transport von Wärme, der in einem Material stattfindet. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die Wärme in einem Material immer nur in Richtung der niedrigeren Temperatur fließt [22]. Der Wärmetransport erfolgt einerseits über die Phononen (bzw. Gitterschwingungen) und andererseits über die Ladungsträger, im Folgenden wird wiederum von Elektronen als Majoritätsladungsträger ausgegangen. Die Gesamtwärmeleitung λ wird in ihre entsprechenden Beiträge durch Phononen λ_{Ph} und Elektronen λ_{El} gemäß

$$\lambda = \lambda_{Ph} + \lambda_{El}. \quad (2.16)$$

aufgeteilt. Der Wärmeleitungsanteil durch Phononen ergibt sich aus der mittleren Geschwindigkeit der Phononen v_{Ph} , der Wärmekapazität pro Volumeneinheit C und der mittleren freien Weglänge der Phononen Λ_{Ph} wie folgt:

$$\lambda_{Ph} = \frac{1}{3} C \cdot v_{Ph} \cdot \Lambda_{Ph}. \quad (2.17)$$

Die hier verwendete mittlere freie Weglänge der Phononen Λ_{Ph} wird aus der Streuung an Kristallfehlern und der Streuung an anderen Phononen bestimmt [23].

In metallischen Festkörpern ist der phononische Anteil an der Wärmeleitung im Vergleich zur elektronischen Komponente jedoch häufig vernachlässigbar. Die Wärmeleitung durch Elektronen kann über

$$\lambda_{El} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m_e} \quad (2.18)$$

bestimmt werden [23]. Hier beschreibt n die Volumendichte der freien Elektronen und τ die Relaxationszeit, also die mittlere Zeit, welche zwischen zwei Stößen eines Elektrons vergeht. Wird der durch die Elektronen getragene Anteil der thermischen Leitfähigkeit λ_{El} mit der elektrischen Leitfähigkeit σ ins Verhältnis gesetzt, so zeigt sich für Metalle eine Proportionalität zur Temperatur, sofern diese nicht zu klein wird [23]. Dieser Sachverhalt wird als das Wiedemann-Franzsche Gesetz bezeichnet:

$$\frac{\lambda_{El}}{\sigma} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m_e} \cdot \frac{m_e}{\tau n e^2} = \frac{1}{3} \pi^2 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = L \cdot T \quad (2.19)$$

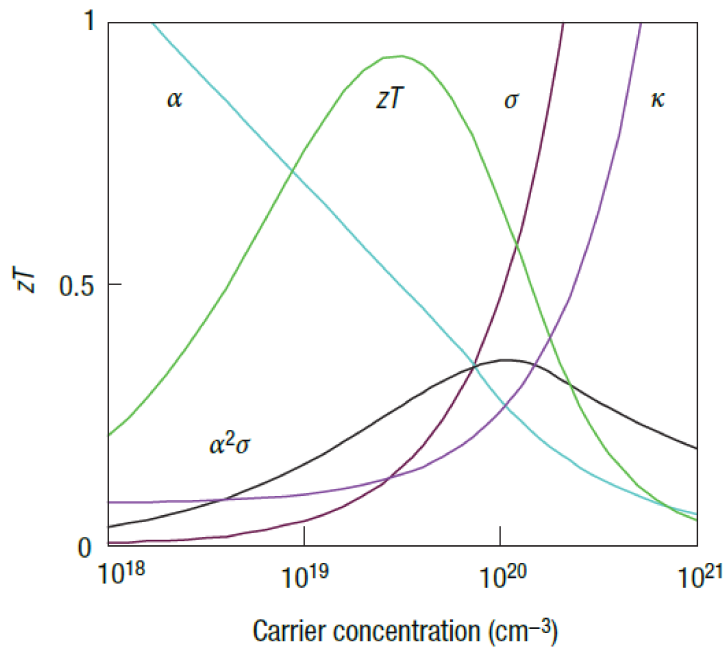


Abbildung 2.4: Darstellung thermoelektrischer Parameter über der Ladungsträgerkonzentration n . Dargestellt sind die thermische Leitfähigkeit (hier mit κ bezeichnet) im Bereich von $0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bis $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die elektrische Leitfähigkeit σ im Bereich von $0 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis $5000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und der Seebeck Koeffizient α im Bereich von $0 \mu\text{V K}^{-1}$ bis $500 \mu\text{V K}^{-1}$. Weiterhin sind der resultierende thermoelektrische Powerfaktor (hier als $\alpha^2\sigma$ aufgeführt), sowie die thermoelektrische Gütezahl zT dargestellt. Man erkennt, dass die Maxima von Powerfaktor und Gütezahl bezüglich der Leitfähigkeiten verschoben sind. Generell zeigt sich jedoch, dass Thermoelektrika hoher Güte im Bereich von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zu finden sind [25].

Der Proportionalitätsfaktor L wird Lorenzsche Zahl genannt, beträgt $L \approx 2,5 \text{ V}^2/\text{K}^2$ und wird für die meisten Metalle experimentell hinreichend gut bestätigt [24].

2.2.6 Thermoelektrische Materialien

In den vorherigen Abschnitten wurden die drei zur Ermittlung der thermoelektrischen Gütezahl zT verwendeten Größen Seebeck-Koeffizient α , elektrische Leitfähigkeit σ und thermische Leitfähigkeit λ genauer beschrieben. Es wird deutlich, dass im Allgemeinen keiner dieser drei Parameter verändert werden kann, ohne auch die anderen beiden zu beeinflussen. Alle drei Größen hängen direkt oder indirekt von der Ladungsträgerdichte der Materialien ab. Die Abhängigkeit dieser Parameter von der Ladungsträgerdichte und der daraus resultierende günstige Bereich für die Gütezahl zT ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Demnach sind die höchsten Werte für die

thermoelektrische Gütezahl zT im Ladungsträgerdichtenbereich von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zu finden, was für die Nutzung von halbleitenden Materialien spricht. Bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen, welchen die Metalle zugeordnet werden, ist der Seebeck-Koeffizient sehr gering und die thermische Leitfähigkeit steigt enorm an, wodurch diese Materialien meist sehr geringe zT aufweisen. Zu kleineren Ladungsträgerkonzentrationen hin, sprechen Seebeck-Koeffizient und thermische Leitfähigkeit zwar für eine hohe Gütezahl, jedoch ist die elektrische Leitfähigkeit in diesem den Isolatoren zugeordneten Bereich sehr gering.

Der deutlich erkennbare Versatz des Maximums des thermoelektrischen Powerfaktors PF (in der Grafik als $\alpha^2\sigma$ bezeichnet) zu höheren Ladungsträgerkonzentrationen hin, im Vergleich zur Gütezahl, kommt durch die für den Powerfaktor nicht betrachtete thermische Leitfähigkeit zustande. Jedoch kann diese etwas höhere Ladungsträgerkonzentration im Spezialfall für den Einsatz von Thermoelektrika zur Energiegewinnung mit denen in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Randbedingungen von Vorteil sein. Hohe effektive Massen und Mobilitäten der Majoritätsladungsträger in Halbleitern mit komplexer Bandstruktur und geringen Bandlücken sprechen für hohe thermoelektrische Gütezahlen zT [26]. Schwere Materialien mit komplexen Kristallstrukturen weisen außerdem geringere Gitterwärmeleitungen λ_{ph} auf und können somit noch höhere zT erreichen, wie beispielsweise die Materialien Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 , welche bei Raumtemperatur ein zT nahe 1 erreichen[25].

Bereits 1954 wurden sehr gute thermoelektrische Eigenschaften für Bi_2Te_3 von Goldsmid gezeigt. Diese guten Eigenschaften sind hauptsächlich durch die hohe Masse und eine teilweise Entartung des Leitungs- und Valenzbandes begründet, welche typisch für V-VI Chalkogenide sind [27]. Bi_2Te_3 besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ [28]. Die hexagonale Einheitszelle hat die Kantenlängen $a = 4,395 \text{ \AA}$ und $c = 30,44 \text{ \AA}$.

Im Raumtemperaturbereich weisen außerdem die ternären Materialien $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Se}_z$ und $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ teils noch höhere Werte für zT auf [26]. Die thermoelektrischen Gütezahlen einiger Materialien sind in Abbildung 2.5 über der Temperatur aufgetragen. Hier zeigt sich, dass insbesondere das p-leitende ternäre $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ im Bereich um 200 K bis 400 K sehr hohe Gütezahlen aufweist, was es für den Einsatz in thermoelektrischen Sensoren des Leibniz-IPHT interessant macht.

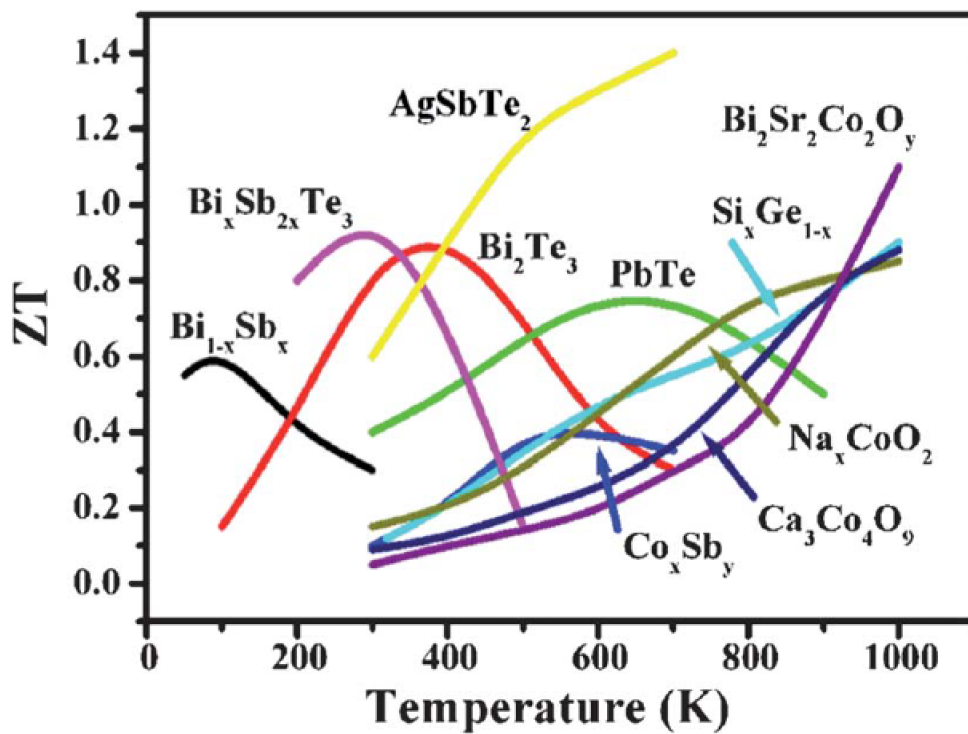


Abbildung 2.5: Thermoelektrische Leistungszahl zT einiger thermoelektrischer Materialien über der Temperatur aufgetragen, aus [29]. Man kann erkennen, dass Verbindungen aus Bismut, Antimon und Tellur im Temperaturbereich von 80 K bis 500 K sehr gute Leistungszahlen aufweisen.

2.3 Herstellung dünner Schichten mittels PVD

Wenn in Technik und Forschung von dünnen Schichten gesprochen wird, handelt es sich meist um feste Stoffe deren Ausdehnung in einer Dimension von Monolagen bis zu wenigen Mikrometern aufgebracht werden. Aufgrund des anteilmäßig stärkeren Einflusses von Grenzschichten zu in Kontakt befindlichen Körpern unterliegen die dünnen Schichten anderen Kraftwirkungen als das innere eines massiven Körpers und entsprechend gehen von diesen dünnen Schichten auch andere Wirkungen aus [30]. Weiterhin werden die besonderen Eigenschaften dünner Schichten von entsprechend abweichenden physikalischen Struktureigenschaften bestimmt, welche unter anderem auf das Zusammenspiel jener Grenzflächenkräfte zurückzuführen sind [31]. Aufgrund von mechanischen Spannungen kommt es außerdem oft zu Instabilität oder Defekten in den Schichten, sollten diese eine kritische Dicke überschreiten.

Die physikalischen Eigenschaften dünner Schichten, wie bspw. die elektrische und thermische Leitfähigkeit, der Seebeck-Koeffizient und die Schmelztemperatur, können sich teilweise stark von denen des entsprechenden Bulkmaterials unterscheiden [32].

Die Physikalische Gasphasenabscheidung (kurz PVD, von engl.: physical vapour deposition) beschreibt eine Gruppe von Beschichtungsverfahren, welche sehr häufig in der Dünnschichtherstellung Gebrauch findet. Vorteile der PVD sind die relativ einfache Anwendung, der gut kontrollierbare Transfer von Beschichtungsmaterialien und eine große Bandbreite an Materialien die verwendet werden können. Die Schichtbildung bei diesen Prozessen kann in drei wesentliche Schritte eingeteilt werden. Zuerst muss das abzuscheidende Targetmaterial aus der festen Phase mittels Energieeintrag in die Gasphase überführt werden, daraufhin bewegen sich die Teilchen vom Target zum Substrat und können auf diesem kondensieren. Letztendlich setzen die Keim- und Schichtbildungsprozesse ein, die je nach Schicht- und Substratmaterial völlig unterschiedlich ablaufen können. Im Folgenden soll kurz auf diese Schritte eingegangen werden.

Überführung in die Gasphase

Zuerst muss das meist in fester Form vorliegende, abzuscheidende Material (oft auch als Target bezeichnet) aus der festen Phase in die Gasphase überführt werden. Die Möglichkeiten des hierfür nötigen Energieeintrags sind vielfältig und bestimmen ganz wesentlich auch den Ablauf und die Qualität der Beschichtung. Dafür werden einerseits die jeweiligen Energien benötigt, um das Material auf seine Schmelz- bzw. Siedetemperatur zu erwärmen, als auch die Energien für den Phasenumwandlungsprozess. Zusätzlich nehmen die verdampften Materialien über die minimale Wärmemenge zur Phasenumwandlung hinaus noch die kinetische Energie, welche sie zum Durchqueren des Rezipienten zum Substrat hin benötigen, auf.

Transport

Nach der Überführung des abzuscheidenden Materials in die Gasphase gehen die Partikel in die Transportphase über. Die verdampften Partikel bewegen sich vom

Tabelle 2.1: Mittlere freie Weglänge von Stickstoffmolekülen für verschiedene Drücke bei 0 °C, nach [35].

Druck p [mbar]	mittl. freie Weglänge Λ
$1 \cdot 10^3$	59 nm
1	59 μm
$1 \cdot 10^{-3}$	59 mm
$1 \cdot 10^{-6}$	59 m
$1 \cdot 10^{-9}$	59 km

Target durch den Rezipienten hin zum Substrat. Dies geschieht entweder durch ein angelegtes elektrisches Feld oder rein ballistisch. Die Streuung der Partikel auf ihrem Weg zum Substrat sollte im Allgemeinen möglichst gering gehalten werden, deshalb ist es bei PVD-Prozessen vorteilhaft die Teilchendichte im Rezipienten zu reduzieren, um somit die mittlere freie Weglänge Λ (in m) der Teilchen zu vergrößern. Diese gibt die durchschnittliche Strecke an, die ein Teilchen in einem Raum zurücklegt, bevor es zum Stoß mit einem anderen Teilchen kommt und kann durch

$$\Lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot p} \quad (2.20)$$

beschrieben werden [33]. Hierbei beschreibt k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, πd^2 den effektiven Wirkungsquerschnitt der Gasteilchen und p gibt den Druck an. In Tabelle 2.1 sind die mittleren freien Weglängen von Stickstoffmolekülen für verschiedene Drücke angegeben. Der Druck im Rezipienten sollte vor und während einer Beschichtung immer so sehr reduziert werden, dass der Abstand von Target zu Substrat maximal einem Zehntel der mittleren freien Weglänge der Moleküle entspricht [34]. Da bei Beschichtungsprozessen wie thermischem Verdampfen oder Elektronenstrahlverdampfen üblicherweise ca. 10 cm bis 50 cm Abstand zwischen Substrat und Target gewählt werden, sollte der Druck im Rezipienten entsprechend unter $1 \cdot 10^{-5}$ mbar liegen. Dieser Druck kann mit Hilfe eines zweistufigen Systems von Vakuumpumpen realisiert werden. Dafür wird eine sogenannte Vorpumpe (bspw. eine Drehschieberpumpe) eingesetzt um den Grob- bzw. Feinvakuumbereich ($1 \cdot 10^3$ mbar bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) zu erreichen und zusätzlich eine weitere Pumpe (bspw. eine Turbomolekularpumpe) in Reihe montiert, um den Rezipienten in den Bereich des Hochvakuums ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-8}$ mbar) zu bringen.

Kondensation & Schichtbildung

Sobald die verdampften Partikel aus ihrer Gasphase auf die Substratoberfläche gelangen, startet, solange diese nicht direkt reflektiert werden, der Prozess der Kondensation. Die an der Oberfläche adsorbierten Teilchen geben dabei einen Teil ihrer Energie an das Atomgitter des Substrates ab und die übrige Energie führt meist zur Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche, bis sie auf andere Teilchen stoßen, sich an diese anlagern und Cluster bzw. Keime bilden. Diese Keimbildungen finden

meist an Störstellen wie Kanten oder Partikeln auf dem Substrat statt, da dies energetisch günstiger ist. Hier werden dann weitere diffundierende Teilchen angelagert. Die Art des Schichtwachstums hängt vor Allem von der Benetzungscharakteristik des abzuschcheidenden Materials in Verbindung mit den Eigenschaften des verwendeten Substrats ab.

Die Keimbildung kann durch geringe Kondensationsgeschwindigkeiten bzw. Verdampfungsraten und eine Erhöhung der Substrattemperatur begünstigt werden. Letztere sollte jedoch nicht zu groß gewählt werden, da ab einer materialspezifischen kritischen Temperatur die Desorption von Teilchen begünstigt wird. Letztendlich wird die so entstandene Schicht durch weiteren Materialeintrag und Diffusion weiter wachsen und sich eine für die Materialien energetisch günstige Struktur mit entsprechender Kristallstruktur entwickeln.

2.3.1 Thermisches Verdampfen

Die erste praktische Anwendung von Dünnschichtabscheidungen war die widerstandsbeheizte Verdampfung [34], im Folgenden vereinfacht als thermische Verdampfung bezeichnet. Aufgrund der zuvor beschriebenen Anforderungen an die mittlere freie Weglänge werden PVD-Prozesse meist in einem Rezipienten realisiert. In dieser dicht verschlossenen Prozesskammer kann das benötigte Vakuum durch die im Allgemeinen geringe Kammergröße schnell erzeugt werden und schützt bspw. das darin befindliche Substrat vor Verunreinigungen. Das zu beschichtende Substrat wird üblicherweise in einem Abstand von 10 cm bis 50 cm gegenüber der Verdampfungsquelle positioniert. Diese wird meist durch ein am Boden des Rezipienten befindliches leitfähiges Gefäß (ein sogenanntes Schiffchen) aus geeignetem Material realisiert und in einen Stromkreislauf integriert. In 2.6 ist der Aufbau einer solchen Anlage vereinfacht dargestellt. Das Schiffchen besteht typischerweise aus Wolfram oder Tantal und wird mit dem zu verdampfenden Material gefüllt. Um die Beschichtung zu starten wird nach Erreichen des benötigten Vakuums ein Strom durch das Schiffchen geleitet, wodurch dieses sich aufheizt. Dabei wird Wärme an das Targetmaterial abgegeben, wodurch dieses im Allgemeinen zuerst aufschmilzt und anschließend verdampft um so die Beschichtung zu ermöglichen.

Zu beachten ist hierbei, dass das zu verdampfende Material einen geringeren Schmelzpunkt als das Material des Schiffchens haben muss, ausserdem sollten die Materialien nicht miteinander reagieren oder legieren. Durch das Aufheizen des Schiffchens können jedoch auch Unreinheiten, in Form von Atomen welche aus dem Schiffchen herausgelöst werden, in die Schicht gelangen. Teilweise wird anstatt eines Materialschiffchens auch ein Induktionsheizer zum erwärmen des Materials durch Wirbelströme eingesetzt. Diese Variante soll im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter betrachtet werden, da die zu verdampfenden Materialien bspw. eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen sollten, und somit nicht allgemein anwendbar wäre.

Eine vor dem Substrat angebrachte Blende ist von Vorteil um das Substrat vor Verschmutzung zu schützen. Diese eventuell auf dem Targetmaterial befindlichen Fremdpartikel werden somit in der frühen Phase der Verdampfung stattdessen auf die Blende treffen. Außerdem kann die Beschichtung nach einstellen der gewünsch-

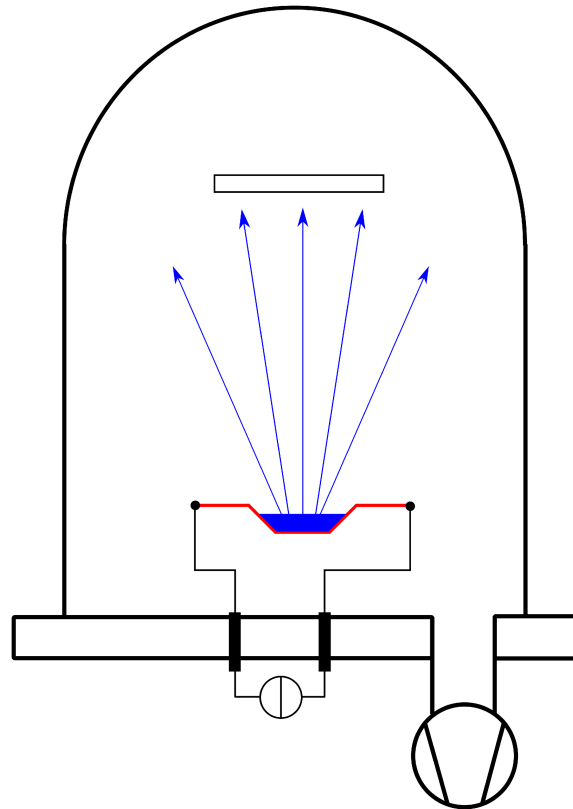


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau einer Anlage zur thermischen Verdampfung. Ein im sogenannten Schiffchen (rot) befindliches Material (blau) wird durch Aufheizen über eine externe Stromquelle in die Dampfphase überführt. Daraufhin bewegen sich die Teilchen aufgrund ihrer durch den Verdampfungsprozess erhaltenen kinetischen Energie durch den im Vakuum befindlichen Rezipienten zum Substrat. Die Bewegung der zur Beschichtung erhitzten Gasteilchen wurde mit Pfeilen angedeutet. Die Beschichtung erfolgt über den gesamten Halbraum über der Materialquelle.

ten Rate somit gezielt gestartet und beendet werden.

Wenn die Siedetemperatur des Targetmaterials erreicht ist beginnt die Verdampfung und die Verdampfungsrate kann über die Stromstärke geregelt werden. Mit Hilfe von Schwingquarzen, welche durch die Beschichtung eine Änderung ihrer Resonanzfrequenz durch Massezunahme erfahren, kann mit entsprechenden Materialparametern eine Schichtdickenzunahme aufgezeichnet werden (siehe auch Abschnitt 3.2.5). Die Rateneinstellung ist durch die große thermische Masse jedoch sehr träge, da das gesamte im Schiffchen befindliche Material auf Verdampfungstemperatur gebracht werden muss. Des Weiteren haben die verwendeten Schiffchen oft nur eine kurze Lebensdauer aufgrund des Versprödens durch das Heizen auf hohe Temperaturen. Das Aufdampfen von Legierungen mehrerer Materialien gestaltet sich mit dieser Methode als sehr schwierig, da die einzelnen Komponenten entsprechend ihrer physikalischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturen verdampfen. Würde man ein Materialgemisch einfüllen, so würde ein Material vor dem anderen verdampfen und auf dem Substrat würde nicht die gleiche Stöchiometrie abgeschieden werden wie sie eingefüllt wurde. Hier müsste man aus mehreren Quellen simultan verdampfen und die Raten entsprechend der gewünschten Komposition einstellen. Da die typischerweise eher träge Ratenänderung allerdings nur schwer zu steuern ist, wird hier stattdessen meist ein anderes Verfahren genutzt, wie beispielsweise die Elektronenstrahlverdampfung, auf welche im Folgenden noch eingegangen wird.

2.3.2 Kathodenzerstäubung

Um dünne Schichten abzuscheiden bietet sich auch die Kathodenzerstäubung (oft auch SPSputtern" genannt) an. Der wesentliche Aufbau einer Sputteranlage ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Im Rezipienten wird zuerst ein Hochvakuum erzeugt, um die Anzahl von Fremdatomen gering zu halten. Daraufhin wird das Arbeitsgas, üblicherweise Argon, eingeleitet und ein elektrisches Feld zwischen Target (Kathode) und Substrat (Anode) angelegt. Das hier dargestellte DC-Sputtern (Gleichspannung) kann nur bei leitfähigen Targets angewendet werden. Für schlecht leitende Targets wird stattdessen das Hochfrequenz-Sputtern (kurz HF-Sputtern) eingesetzt, bei dem ein hochfrequentes Wechselfeld angelegt wird.

Das elektrische Feld bewirkt eine Ionisation und Beschleunigung der Argon-Atome. Um die Ionisationswahrscheinlichkeit zu erhöhen, kann ein Magnet hinter dem Target angebracht werden (Magnetron-Sputtern). Aufgrund der Lorentzkraft werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen und somit ihre Bewegungsbahn verlängert und damit die Ionisationsrate der Argon-Atome vergrößert.

Durch Stoßkaskaden innerhalb des Targetmaterials werden einzelne Atome herausgeschlagen und lagern sich anschließend auf dem gegenüberliegenden Substrat an, womit das Schichtwachstum beginnt.

Eine gute Reproduzierbarkeit sowie die universelle Anwendbarkeit sind klare Vorteile dieses Verfahrens. Für industrielle Anwendungen ist außerdem eine gute Schichtmogenität erforderlich, welche mit dem Sputtern jedoch nur erreicht werden kann, wenn das Target entsprechend groß gewählt wird. Jedoch kann die recht hohe Energie der Teilchen beim Sputtern Defekte in der Substratoberfläche oder einer bereits

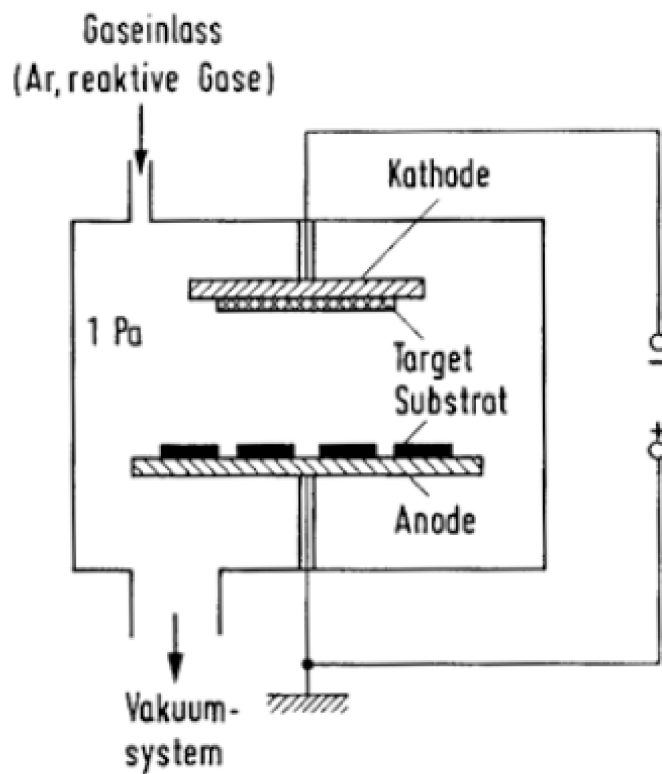


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau einer DC-Sputteranlage [36]. Nach Evakuierung des Rezipienten wird ein Arbeitsgas, meist Argon, eingelassen und ionisiert. Diese Ionen werden beschleunigt und stoßen auf das Targetmaterial. Die auf diesem Wege aus dem Target herausgelösten Teilchen, adsorbieren auf dem gegenüberliegenden Substrat.

gewachsenen Schicht hervorrufen [37]. Die hohe Teilchenenergie kann jedoch auch für eine bessere Schichthaftung auf dem Substrat sorgen. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens für diese Arbeit ist die jeweils festgelegte Stöchiometrie bei den gefertigten Mischtargets. Eine Variation der Stöchiometrie wäre nur durch anfertigen diverser Mischtargets möglich und ist deshalb aus Zeit- und Kostengründen unpraktikabel.

2.3.3 Laserablation

Unter Laserablation (meist PLD von engl.: pulsed laser deposition), versteht man ein Verfahren welches, im Gegensatz zu den üblichen PVD-Verfahren, außerhalb des thermischen Gleichgewichts arbeitet. Hierbei werden hochenergetische Laserpulse auf das Target fokussiert und deren Energie von den Elektronen des Targetmaterials absorbiert. Diese Energie wird innerhalb einiger Picosekunden an das umliegende Kristallgitter abgegeben. Das hat die Überhitzung einer dünnen Oberflächenschicht zur Folge und aufgrund der plötzlichen thermisch induzierten Ausdehnung löst sich Material explosionsartig aus dem Target. Beim Übertrag bildet sich zudem eine Plasmafackel aus Elektronen und ionisierten Partikeln des Targets aus und transportiert die abgetragenen, ionisierten Teilchen zum gegenüberliegenden Substrat. Aufgrund seiner hohen Reaktivität wird die Adsorption von Teilchen auf der Substratoberfläche begünstigt. Wenn die längsgerichtete Ausdehnung der Plasmafackel dabei in etwa dem Abstand zwischen Substrat und Target entspricht, ist der Materialübertrag am effektivsten und so können das beste Schichtwachstum erzielt werden [38]. Hierbei ist ein direkter stöchiometrischer Übertrag des Targetmaterials auf das Substrat möglich, da die herausgelösten Partikel nicht in die Gasphase übergehen sondern in größeren Clustern transportiert werden. Auf diesem Wege können auch metastabile Materialien abgeschieden werden und deshalb ist PLD insbesondere für komplexe Materialien oft die Beschichtungsmethode der Wahl. Die idealen Wachstumsprozesse hängen außerdem von weiteren Prozessparametern wie Arbeitsdruck, Substrattemperatur und Laserenergie ab, welche die Energie und die Oberflächendiffusion der adsorbierten Teilchen regulieren.

Auch hier ist ein Hochvakuum bzw. eine geringe Anzahl von Fremdatomen unerlässlich. Um dem Verlust von in komplexen Materialien eventuell vorhandenen flüchtigen Elementen (bspw. Sauerstoff) entgegenzusteuern, wird während der Schichtbildung oft mit einer entsprechenden Atmosphäre gearbeitet.

Nachteile dieses Beschichtungsverfahrens liegen zum einen in der im Allgemeinen sehr kleinen homogenen Beschichtungsfläche, als auch in den hohen Anschaffungskosten, insbesondere des gepulsten Lasers. Durch die hohe Beschichtungsenergie und den Übertrag größerer Targetmaterialmengen kann es zur Bildung von Tröpfchen (sogenannten Droplets) kommen, die besonders für Mehrlagensysteme problematisch sein können.

Ein weiterer entscheidender Nachteil ist auch hier die eher umständliche Stöchiometrieanpassung durch die Notwendigkeit, bereits für kleine Änderungen, neue Targets anfertigen zu müssen.

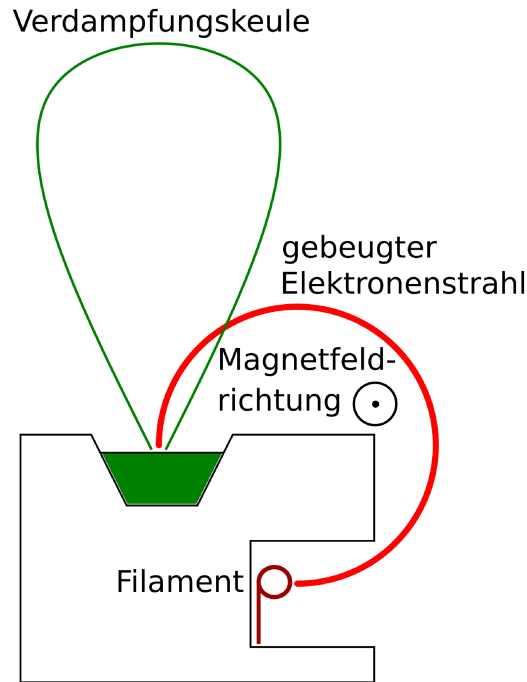


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Elektronenstrahlverdampfens. Durch Heizen eines Filaments (z.B. eine Wolframwendel) treten Elektronen aus und werden durch ein vorhandenes Magnetfeld auf eine Kreisbahn gezwungen und in das Target gelenkt. Ein kleiner Bereich des Targetmaterials wird erhitzt durch Umwandlung der kinetischen Energie der Elektronen in Wärme, geht in die Gasphase über und kann zur Beschichtung verwendet werden.

2.3.4 Elektronenstrahlverdampfen

Das Elektronenstrahlverdampfen ist dem zuvor beschriebenen thermischen Verdampfen sehr ähnlich. Anstelle eines widerstandsbeheizten Schiffchens wird der Energieeintrag auf das zu beschichtende Material hier in Form eines Elektronenstrahls realisiert. Der ballistische Teilchentransport und die Energien sind vergleichbar mit denen beim widerstandsbeheizten Verdampfen.

Der Elektronenstrahl wird erzeugt, in dem die an einer Glühkathode austretenden Elektronen durch magnetische und elektrische Felder fokussiert und entlang einer Kreisbahn auf das Target beschleunigt werden, wie in Abbildung 2.8 dargestellt. Wichtig ist diese Strahlableitung, welche üblicherweise im Bereich um 180° bis 270° liegt, um das Filament vor Verunreinigungen durch das zu verdampfende Material zu schützen. Des Weiteren kann so sichergestellt werden, dass beim Betreiben der Glühkathode keine Partikel von dieser mit auf das Substrat gelangen.

Die Oberfläche des Targetmaterials wird durch die kinetische Energie eines fokussierten Elektronenstrahls, welche in Wärme umgesetzt wird, bis zur Verdampfung lokal aufgeheizt. Diese Form der Materialerhitzung bringt wesentliche Vorteile gegenüber dem thermischen Verdampfen mit sich. Einerseits kann der Behälter des Targetmaterials (im weiteren Tiegel genannt) gekühlt werden und somit wird die Gefahr einer

Tabelle 2.2: Liste einiger physikalischen Eigenschaften der zur Verdampfung eingesetzten Materialien. Die Werte wurden aus [39] entnommen.

Materialeigenschaft	Bismut	Antimon	Tellur
Dichte ρ in g/cm^3	9,8	6,7	6,2
Schmelztemperatur T_M in $^\circ\text{C}$	271	631	450
Siedetemperatur T_V in $^\circ\text{C}$	1564	1587	988
Verdampfungsenthalpie ΔH_V in kJ mol^{-1}	160	68	48

Legierung des Tiegelmaterials mit der des zu verdampfenden Materials erheblich reduziert, was letztendlich auch die Reinheit der Schichten erhöht. Andererseits kann die Rate mit der das Material verdampft wird durch die flexible Elektronenstrahlsteuerung sehr viel dynamischer verändert werden. Zum Verdampfen von Material muss hier nicht der Tiegel und das gesamte darin befindliche Material auf Siedetemperatur gebracht werden. Das im Vergleich zum thermischen Verdampfen sehr viel kleinere zu erhitzende Materialvolumen hat entsprechend auch eine deutlich geringere Wärmekapazität und reagiert demzufolge auf Änderungen der eingebrachten Leistung nicht so träge.

Um die für diese Arbeit erforderlichen Legierungen herzustellen ist die Methode der Mehrtiegelverdampfung gut geeignet, d.h. pro Komponente wird aus einem separaten Tiegel verdampft. Dabei werden die Materialien von bis zu drei Tiegeln zeitgleich und unabhängig von ihren jeweiligen Elektronenkanonen beheizt und zur Verdampfung gebracht, sodass sie auch zeitgleich auf dem Substrat kondensieren können. Das ermöglicht eine stabile und gleichmäßige Verdampfung von Materialien, deren unterschiedliche physikalische Eigenschaften eine stöchiometrisch stabile Mischverdampfung aus einem Tiegel sonst unmöglich machen würden. In Tabelle 2.2 sind verschiedene Materialeigenschaften der Elemente aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden. Insbesondere der Unterschiede der Verdampfungsenthalpie von Bismut gegenüber Antimon und Tellur würde bei Mischverdampfungen zu Inkonsistenzen führen. Weiterhin bietet die dynamische Einstellbarkeit der Beschichtungsraten des Elektronenstrahlverdampfens eine wichtige Grundlage zur Realisierbarkeit einer Steuerung des Beschichtungsprozesses mit Hilfe einer PID-Regelung.

Eine Elektronenstrahl-Co-Verdampfung aus drei Tiegeln bietet somit die Möglichkeit, ternäre thermoelektrische dünne Schichten mit frei wählbarer Stöchiometrie reproduzierbar und kostengünstig herzustellen.

Kapitel 3

Konzeption, Aufbau und Optimierung einer Beschichtungsanlage für ternäre Systeme

In diesem Kapitel werden zunächst die notwendigen Parameter zur Herstellung hoch-effizienter thermoelektrischer Schichten definiert. Daraus wird nachfolgend abgeleitet, welche technischen Mindestanforderungen an die Beschichtungsanlage gestellt werden müssen, um thermoelektrische dünne Schichten höher Güte herstellen zu können. Dabei wird auf typische Probleme der Schichtabscheidung eingegangen und ein Lösungsweg vorgestellt. Ein weiteres Ziel der Herstellung von dünnen thermoelektrischen Schichten mit dieser Anlage ist außerdem die Anwendung in thermoelektrischen Sensoren (siehe Abschnitt 2.1.2). Dafür muss sichergestellt werden, dass die Schichten in der passenden Stöchiometrie, Schichtdicke und mit hoher Reproduzierbarkeit hergestellt werden können.

Die Messung der Verdampfungsraten mit Hilfe von Schwingquarzen wird beschrieben und eine Möglichkeit der getrennten Ratenaufzeichnung bei simultaner Verdampfung, sowie deren Optimierung vorgestellt.

3.1 Konzeption der Beschichtungsanlage

3.1.1 Zielparameter der abzuschleifenden Schichten

Für die Herstellung von Legierungen auf Tellur-Basis, welche durch ihre guten thermoelektrischen Eigenschaften im Temperaturbereich von 200 K bis 500 K [29] für den Einsatz in Thermosensoren gut geeignet sind, ist eine hohe Reinheit der hergestellten Schichten von oberster Wichtigkeit.

Weiterhin ist die Möglichkeit zur freien Stöchiometrie-Anpassung essentiell, um den Einfluss unterschiedlicher Zusammensetzungen der dünnen Schichten untersuchen zu können. Bereits kleine Änderungen in der Stöchiometrie können enorme Einflüsse auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Schichten hervorrufen und beispielsweise auch den dominierenden Leitungsmechanismus von p- auf n-leitend ändern.

Üblicherweise werden bei thermoelektrischen Anwendungen p- und n-leitende Materialien zu Thermopaaren in Verbindung gebracht, um deren Gesamtspannung bei vorhandener Temperaturdifferenz zu erhöhen, entsprechend wichtig ist es, die Schichten in der passenden Zusammensetzung abzuscheiden. Außerdem muss sichergestellt sein, dass die Schichten mit der gewünschten Stöchiometrie auch zuverlässig reproduzierbar hergestellt werden können um für Fertigungsprozesse in Frage zu kommen. Dazu müssen die jeweiligen Teilraten während der Beschichtung stabil gehalten werden können, damit die Stöchiometrie über die gesamte Schichtdicke hinweg gleichbleibend ist und sich auch über mehrere Beschichtungen hinweg nicht verändert. Die angestrebte Schichtdicke sollte 600 nm nicht überschreiten, um einerseits die Schichtspannungen gering zu halten und andererseits die Bearbeitung mittels lithografischer Strukturierung zu ermöglichen. Auch sollten die Kristallite in der Schicht nicht größer sein als die Strukturen, die durch Lithographieprozesse hergestellt werden, da sonst ein einzelner herausgelöster Kristall die Struktur unterbrechen könnte. Um Einfluss auf die Kristallitgrößen nehmen zu können ist es essentiell die Beschichtungsraten frei wählbar zu gestalten.

Die hergestellten thermoelektrischen Schichten sollten wiederum auch keine zu geringen Schichtdicken aufweisen, da insbesondere die elektrische Leitfähigkeit zu sehr dünnen Schichten hin stark eingeschränkt wird und somit die thermoelektrische Leistungszahl zT sehr gering ausfallen würde.

Die Sensorherstellung am Leibniz-IPHT Jena erfolgt auf 10 cm-Wafern, wodurch für die Schichtherstellung eine entsprechend gute Homogenität auf dieser Fläche erforderlich ist. Die Schichteigenschaften der in der Mitte des Wafers und am Rand aufgetragenen Schicht sollten vergleichbar sein, damit alle auf dem Wafer befindlichen Chips und somit die Sensoren als Endprodukt ähnliche Parameter aufweisen. Um weitere Untersuchungen zu den thermoelektrischen Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit vom Kristallwachstum durchführen zu können wäre es außerdem von Vorteil, die Schichten auch auf geheiztem Substrat abscheiden zu können.

3.1.2 Eigenschaften der Anlage

Die Anforderung die Stöchiometrie des Materialsystems frei wählen zu können schränkt die Auswahl an passenden Beschichtungsverfahren stark ein. Bei der Kathodenzerstäubung müsste für jede gewünschte Stöchiometrie ein gesondertes Target mit der entsprechenden Zusammensetzung hergestellt werden, wodurch die Kosten ins Unermessliche steigen würden. Weiterhin ist bekannt, dass sich Mischtargets aus Materialien mit stark voneinander abweichendem Verdampfungsverhalten bei der Kathodenzerstäubung nach mehrmaliger Beschichtung ebenfalls entmischen. Für die Herstellung von Schichten in einer laufenden Fertigung könnte so keine gleichbleibende Qualität der Sensoren gewährleistet werden, oder die Targets müssten sehr oft gewechselt werden.

Auch die Größe der homogen zu beschichtenden Fläche ist hier von Bedeutung, da sich diese bei Niederdruckverdampfungsverfahren mit einfachen Mitteln hochskalieren lässt, was sich jedoch bei der Kathodenzerstäubung und auch dem PLD-Verfahren als sehr schwierig gestaltet. Die verwendeten Targets müssten entspre-

chend größer dimensioniert werden, was jedoch auch allein aus Kostengründen nicht immer möglich ist.

Um dünne Schichten aus bis zu drei Komponenten mit veränderlicher Stöchiometrie herzustellen zu können bietet es sich an, ein Verdampfersystem aus drei voneinander unabgängigen Quellen aufzubauen um mit diesen dann simultan verdampfen zu können. Die gewünschte Stöchiometrie muss exakt einstellbar sein und eine Steuerung zur Realisierung der Langzeitstabilität der jeweiligen Verdampfungsraten während der Beschichtung wäre sehr hilfreich. Bei widerstandsbeheiztem thermischem Verdampfen geht die Einstellung bzw. Änderung der Beschichtungsrate jedoch nur sehr träge vonstatten. Hier bietet das Elektronenstrahlverdampfen mit einer sehr direkten Umsetzung der eingebrachten Leistung auf die Beschichtungsrate große Vorteile. Im Gegensatz zum widerstandsbeheizten thermischen Verdampfen, bei dem sowohl der Tiegel als auch das gesamte Material bis zur entsprechenden Siedetemperatur erhitzt werden muss, wird der Tiegel beim Elektronenstrahlverdampfen gekühlt und wirkt hier nicht als träge thermische Masse auf gewünschte Ratenänderungen. Insbesondere bei sublimierenden Materialien wie Antimon und Tellur, wird zur Überführung in die Gasphase lediglich die zum Verdampfen eines sehr kleinen Materialvolumens benötigte Leistung per Elektronenstrahl von oben auf das Material aufgebracht. Insgesamt hat diese Form des Energieeintrags eine deutlich geringere Trägheit des Systems gegenüber Ratenänderungen zur Folge.

Die Verdampfungsraten jeder einzelnen der drei Quellen müssen während der Beschichtung getrennt gemessen werden können, ohne dass sich die Verdampfungskeulen auf dem Weg zum Messinstrument hin überlagern können, was in der Praxis sehr schwierig realisierbar ist. Um eine exakte Einstellbarkeit der Schichtstöchiometrie zu ermöglichen, muss das Übersprechen der Ratenmessung deutlich unter 1% liegen. Für den Aufbau der Verdampfeinheit gilt zu beachten, dass die Quellen hierfür zumindest einen gewissen räumlichen Abstand zueinander haben sollten.

Ein System aus mehreren Quellen bietet zusätzlich den Vorteil, auch weitere etablierte Materialien auf Basis von Bismut, Antimon und Tellur, wie bspw. $\text{Bi}_8\text{Sb}_{13}$, Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 ohne größeren Mehraufwand herstellen zu können.

Um bei verdampften Schichten eine möglichst homogene Abscheidung auf den zu verwendenden 10 cm-Silizium-Wafern zu realisieren ist einerseits ein ausreichend groß gewählter Abstand zwischen Substrat und Quellen vonnöten und andererseits ist es von Vorteil das Substrat rotieren zu lassen um das verdampfte Material aus den bis zu drei Quellen zusätzlich gleichmäßiger auftreffen zu lassen. Ferner sollte vor dem Substrat ein beweglicher Shutter angebracht werden, um die Beschichtungen bei Erreichen der gewünschten stabilen Raten gezielt starten und nach Abscheidung der angestrebten Schichtdicke beenden zu können.

Weiterhin sollte der Substrathalter heizbar sein um auch den Einfluss einer erhöhten Temperatur bei der Abscheidung auf das Materialsystem untersuchen zu können.

Um die gewünschten Schichten in einem hohen Reinheitsgrad herstellen zu können, wird ein ausreichend gutes Vakuum benötigt. Generell sollte im Rezipienten ein Druck erreicht werden unter dem die mittlere freie Weglänge mindestens zehnmal größer ist als der Abstand von der Verdampfungsquelle zum Substrat [34]. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, hängt die mittlere freie Weglänge Λ , neben der Temperatur und dem Moleküldurchmesser des vorhandenen Gases, direkt vom Druck

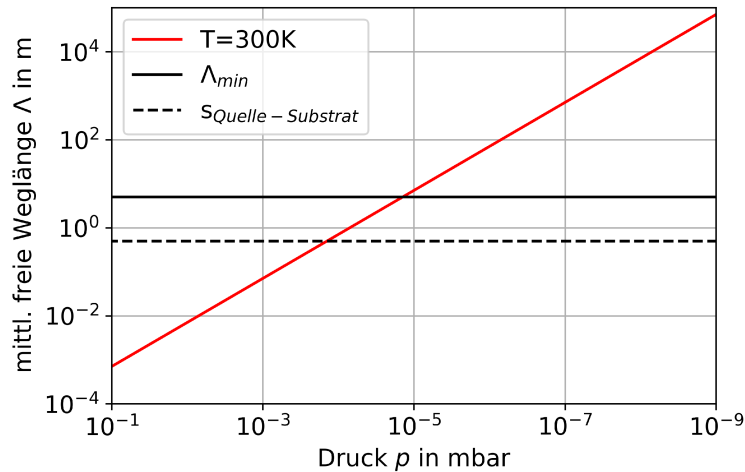


Abbildung 3.1: Darstellung der mittleren freien Weglänge Λ von Stickstoffatomen über dem vorherrschenden Druck p bei einer Temperatur von $T=300\text{ K}$. Die Werte beider Achsen sind logarithmisch aufgetragen. Zur Orientierung sind sowohl der Abstand zwischen Quelle und Substrat in der Anlage $s_{\text{Quelle-Substrat}}$, als auch die sich daraus ergebende mindestens zu erreichende mittlere freie Weglänge $\Lambda_{\text{min}}=5\text{ m}$ eingezeichnet.

ab. Die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit des vorherrschenden Druckes ist in Abbildung 3.1 für eine Temperatur von $T=300\text{ K}$ dargestellt. Für die in diesem Diagramm dargestellten Werte wurde zur Berechnung von Stickstoff-Molekülen mit einem kinetischen Durchmesser von $d=364\text{ pm}$ [40] ausgegangen. Im Rezipienten ist aufgrund der Kammergröße zwischen Substrat und Quelle ein maximaler Abstand von $s_{\text{Quelle-Substrat}}=50\text{ cm}$ möglich. Dementsprechend sollte die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Rezipienten mindestens $\Lambda_{\text{min}}=5\text{ m}$ betragen. Zur besseren Veranschaulichung sind diese beiden Größen im Diagramm markiert. Dementsprechend wird ein Pumpensystem benötigt, welches im Rezipienten einen Druck von $p \leq 5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ erreicht und bestenfalls noch deutlich unterschreitet. Eine Kombination aus einer Turbomolekularpumpe und einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe ist für diesen gewünschten Druckbereich erfahrungsgemäß sehr gut geeignet.

3.2 Aufbau der Bedampfungsanlage

Zur Herstellung der ternären Schichten wird eine Elektronenstrahlverdampfungsanlage mit drei Quellen genutzt. Somit können simultan bis zu drei verschiedene Materialien bei unterschiedlichen Raten verdampft werden. Dies ermöglicht eine freie Wahl der Schichtzusammensetzung um verschiedene Stöchiometrien und deren Einfluss auf die Materialeigenschaften untersuchen zu können. Hergestellt wurde die 3fach-Verdampfeinheit von der Firma FerroTec GmbH [41].

3.2.1 Rezipient und Verdampfereinheit

Der gesamte Aufbau ist in einem Rezipienten des Typs L560S der Firma Leybold AG realisiert. Zum Erzeugen des nötigen Druckbereiches, welcher für hochreine Schichten nötig ist, sind eine Drehschieberpumpe für den Grobvakuum-Bereich und eine Turbomolekularpumpe zum Erreichen des Hochvakuum-Bereichs installiert. Nach einer Pumpzeit von 4 h wird zuverlässig ein Druck im Bereich von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht, was nach der Abschätzung aus Abschnitt 3.1.2 ein hinreichend guter Druck für eine anschließende Beschichtung ist. Die Verdampfereinheit der Firma FerroTec GmbH befindet sich im unteren Bereich des Rezipienten, siehe Abbildung 3.2. Wichtig war hierbei, einen gewissen Abstand zwischen den einzelnen Tiegeln einzuhalten, um eine separate Messung der Verdampfungsraten zu ermöglichen, worauf in Abschnitt 5.1.1 noch detailliert eingegangen wird.

Die Tiegel sind in einem sogenannten Tiegelrevolver mit sechs Plätzen ringförmig angeordnet. So können für jeden Verdampfer zwei Tiegel befüllt werden, um seltener Material nachfüllen zu müssen. Für zukünftige Experimente könnte man diese zusätzlichen Tiegel auch bspw. zur Beschichtung von Schichtstapeln mit mehr als drei Materialien verwenden, ohne die Anlage zwischen den Schichten belüften zu müssen. Um Schichten hoher Qualität zu erzeugen spielt auch der Substrathalter und seine Position im Rezipienten eine wichtige Rolle. Das Substrat sollte mittig über den Materialtiegeln mit der zu beschichtenden Seite zu den Quellen gewandt angebracht werden. Für die hier vorgestellte Anlage wurde ein Substrathalter für Wafer mit 10 cm Durchmesser konzipiert, damit der Halter auch künftig für die Herstellung von Schichten für die Sensorproduktion des Leibniz-IPHT eingesetzt werden kann. Um eine gute Schichthomogenität über die gesamte Fläche der 10 cm-Wafer zu ermöglichen, sollte der Substrathalter in einiger Entfernung von den Beschichtungsquellen angebracht sein. In dieser Anlage beträgt der maximale Abstand etwa $s_{Quelle-Substrat} = 50$ cm.

3.2.2 Ermittlung der Schichtdickenhomogenität

Zur Abschätzung der Homogenität der auf dem Substrat aufgetragenen Schicht wird von einer Teilchenemission in den gesamten Halbraum über der Materialquelle ausgegangen, ein entsprechendes Schema ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Dampfstromdichte Φ_α beschreibt den von der Materialquelle mit dem Flächenelement dA unter einem Winkel α ausgehenden Dampfstrom (gemessen zur Normalen des Flächenelements). Φ_0 beschreibt die Dampfstromdichte senkrecht zum Flächenelement, bzw. $\alpha = 0^\circ$. Zwischen den zwei dargestellten Größen gilt folgende geometrische Beziehung:

$$\Phi_\alpha = \Phi_0 \cos(\alpha) \quad (3.1)$$



Abbildung 3.2: Drei-Quellen-Verdampfeinheit der Firma Ferrotec, eingesetzt in einen Rezipienten des Typs L560S der Firma Leybold AG. Die Tiegeleinsätze sind um 120° versetzt symmetrisch um den Mittelpunkt angeordnet. Der Abstand der Tiegelmittelpunkte zur Mitte beträgt etwa 5 cm. Die jeweiligen zur Verdampfung der in die Tiegel einfüllbaren Materialien benötigten Elektronenstrahlen werden durch den gegenüber der Mitte liegenden Spalt hindurch gebeugt.

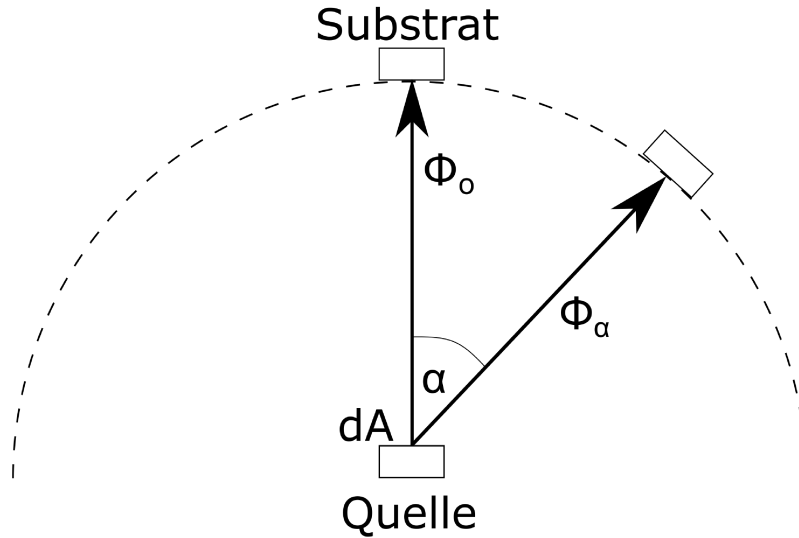


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des geometrischen Zusammenhangs der Dampfstromdichten, welche sich über den Halbraum über der Verdampfungsquelle bilden. Φ_α beschreibt die Dampfstromdichte, welche unter dem Winkel α zur Normalen des Flächenelements dA der Verdampfungsquelle auftritt und Φ_0 entsprechend die Dampfstromdichte für $\alpha=0$.

Damit lässt sich auch die Schichtdickenverteilung auf der sphärischen Oberfläche um die Materialquelle entsprechend mit $d_\alpha = d_0 \cdot \cos(\alpha)$, mit der aufgetragenen Schichtdicke d_0 senkrecht zu dA und der entsprechend unter dem Winkel α aufgetragenen Schichtdicke d_α darstellen.

Betrachtet man nun ein typischerweise ebenes Substrat, welches parallel zur Oberfläche der Materialquelle positioniert ist, kann man die Unterschiede der Schichtdicken in der Mitte und am Rand des Substrates geometrisch ermitteln, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Hier beschreibt d_0 die Schichtdicke in einem kleinen Bereich in der Mitte des Substrates, welche sich direkt über der Materialquelle befindet. Der Abstand des Substrates von der Quelle wird mit r_0 und der Abstand des Substratrandes von der Quelle wird mit r_α bezeichnet. Die zu ermittelnde Schichtdicke eines Schichtbereiches am Rand des Substrates wird mit d_α bezeichnet und sei näherungsweise über ihre gesamte Breite s konstant. Diese Breite ergibt sich aus dem infinitesimalen Raumwinkel $\Delta\alpha$ um r_α , für die Betrachtung eines kleinen Schichtbereiches.

In dieser Grafik findet man folgende geometrische Abhängigkeiten für die dargestellten Größen:

$$\begin{aligned}
 r_0 &= r_\alpha \cdot \cos(\alpha) \\
 \Delta x &= s \cdot \cos(\alpha) \\
 \Delta x &= r_\alpha \cdot \sin(\Delta\alpha) \approx r_\alpha \cdot \Delta\alpha
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

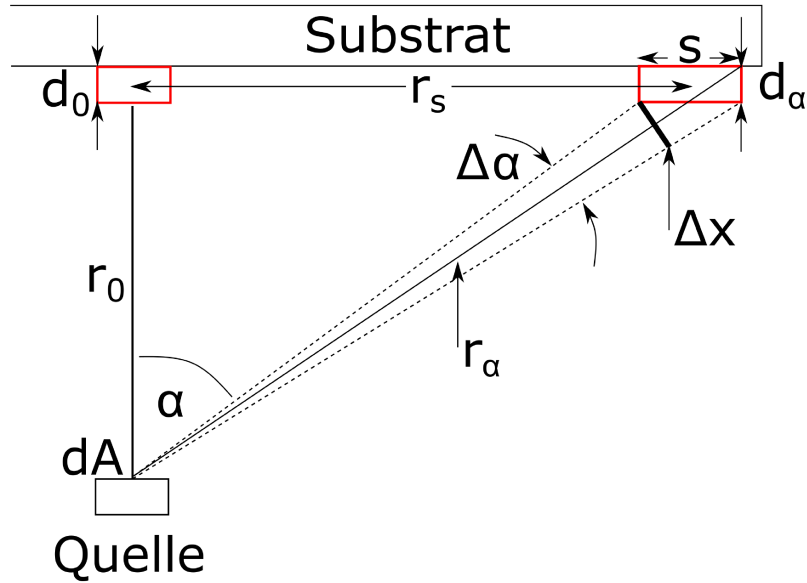


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Schichtdickenverteilung für ein ebenes Substrat, welches senkrecht über der Verdampfungsquelle angebracht ist. $\Delta\alpha$ beschreibt den Raumwinkelbereich (gestrichelte Linien), welcher sich um die Strecke r_α aufspannt und auf dem Substrat den Schichtdickenbereich der Breite s am Rand des Substrates abbildet.

wobei zu beachten ist, dass für die dritte Gleichung die Kleinwinkelnäherung $\sin(x) \approx x$ für $x \leq 5^\circ$ angewandt wurde. Mit Hilfe dieser Gleichungen, kann s wie folgt bestimmt werden:

$$s = \frac{\Delta x}{\cos(\alpha)} \approx \frac{\Delta\alpha \cdot r_\alpha}{\cos(\alpha)} \approx \frac{\Delta\alpha \cdot r_0}{\cos^2(\alpha)} \quad (3.3)$$

Die unter dem Raumwinkel $\Delta\alpha$ beschichtete Fläche kann außerdem durch $\Delta x \cdot s$ angenähert werden. Das in diesem Bereich auftreffende Teilchenvolumen V_α kann als das Produkt aus dem Teilchenstrom Φ_α und dem Zeitintervall der Beschichtung $\Delta t = konst.$ beschrieben werden als auch durch den infinitesimal kleinen Schichtausschnitt aus der beschichteten Fläche und der Schichtdicke d_α , gemäß:

$$V_\alpha = \Phi_\alpha \cdot \Delta t = s \cdot \Delta x \cdot d_\alpha \quad (3.4)$$

Mit Hilfe der aus Abbildung 3.3 abgeleiteten Abhängigkeit der Dampfstromdichten (Gleichung 3.1) und den geometrischen Beziehungen aus Gleichung 3.2, folgt für die unter dem Winkel α abgeschiedene Schichtdicke d_α auf einem ebenen Substrat die Schichtdickenverteilung

$$d_\alpha = d_0 \cdot \cos^4(\alpha) \quad (3.5)$$

Tabelle 3.1: Darstellung der mit Hilfe eines Tastschnittgerätes ermittelten Schichtdicken in der Mitte eines Wafers und ca. 1 cm vom Rand des Wafers entfernt. Die Entfernung der Messpositionen beträgt entsprechend ca. 4 cm.

Schichtmaterial	Schichtdicke Wafermitte in nm	Schichtdicke Waferrand in nm	Inhomogenität der Schichtdicke
Te	29,8	29,4	1,3 %
Te	139,3	137,3	1,4 %
Sb	62,6	62,7	0,2 %
Sb	101,7	100,9	0,8 %
Bi	32,5	33,5	3,1 %

mit der unter einem Winkel von $\alpha = 0^\circ$ abgedichteten Schichtdicke d_0 , bzw. der Schichtdicke in der Mitte des verwendeten Substrates [12]. Mit Hilfe des Abstandes r_s von der Mitte zum Rand des Substrates und der Winkelbeziehung $\tan(\alpha) = r_s/r_0$ folgt somit:

$$\frac{d_\alpha}{d_0} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{r_s}{r_0}\right)^2\right)^2} \quad (3.6)$$

Für den in dieser Anlage verwendeten Abstand von Substrat zur Quelle von $r_0=50$ cm und dem Radius eines Wafers, bzw. dem Abstand der Substratmitte zum Rand $r_s=5$ cm ergibt sich somit eine Schichtdickeninhomogenität von etwa 2 %. Diese Abweichung kann für die weitere Schichtherstellung als hinreichend homogen angesehen werden.

Da die Schichten aus drei Quellen gleichzeitig aufgedampft werden sollen, ist der Halter außerdem drehbar gelagert, um ihn während der Beschichtung rotieren lassen zu können. So ist sichergestellt, dass die Stöchiometrie auf dem ganzen Wafer homogen ist.

Zur Verifizierung der Homogenität wurden diese an einigen hergestellten Schichten überprüft. Auf Glassubstraten mit Durchmessern von 10 cm wurden sowohl in der Mitte des Wafers als auch ca. 1 cm vom Rand entfernt Schichtdickenmessungen mit Hilfe eines Tastschnittgerätes durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zu sehen. Es wird deutlich, dass die über den Abstand von Substrat zur Verdampfungsquelle rechnerisch ermittelte Schichtdickeninhomogenität von 2 % über einen solchen Wafer leicht überschritten wird. Jedoch ist auch die experimentell ermittelte maximale Inhomogenität der Schichtdicke von ca. 3,1 % noch in einem sehr guten Bereich.

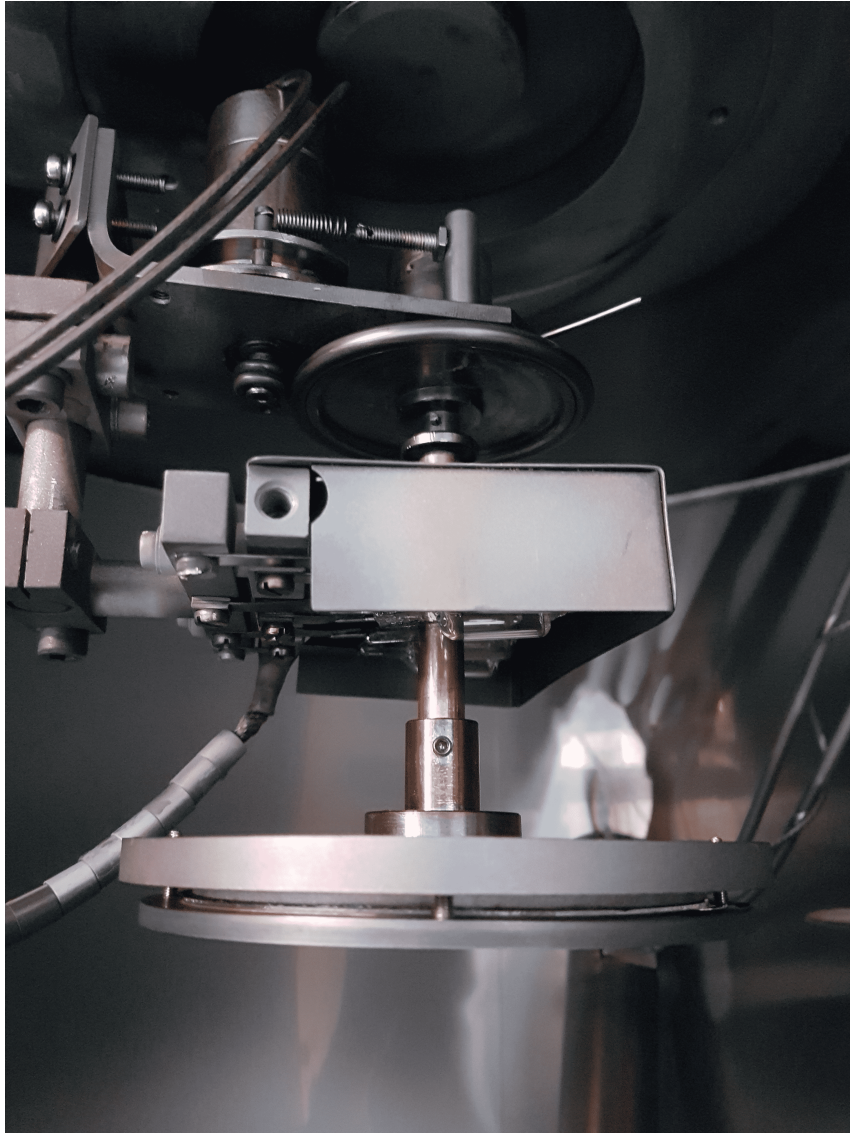


Abbildung 3.5: Drehbar gelagerter Substrathalter für Substate mit einem Durchmesser von 10 cm. Zwischen der Drehachse und dem Halter ist eine Glühlampenheizung angebracht um das Substrat bei Bedarf heizen zu können.

3.2.3 Substratheizung

Bei Tellur-Legierungen werden oft gute thermoelektrische Eigenschaften erreicht, wenn das Substrat während der Beschichtung auf einer Temperatur von ca. 180 °C bis 240 °C gehalten wird [2]. Aus diesem Grund wurde hinter dem Substrathalter eine Heizung aus Halogenlampen realisiert, mit der der Substrathalter auf bis zu 220 °C geheizt werden kann. Die einstellbaren Temperaturen wurden mit Hilfe eines Pt-100 überprüft, welcher auf der Vorderseite eines Substratwafers aufgebracht wurde. Nach ca. 2 h bildet sich ein stabiles thermisches Gleichgewicht aus. Hierzu wurde für diverse Temperaturen die eingestellte Leistung vermerkt und die Temperaturen konnten auf diesem Wege sehr gut reproduziert werden.

Ein zwischen Substrathalter und Verdampfereinheit angebrachter beweglicher Shutter ermöglicht die Abdeckung des Substrates. So können die gewünschten Beschichtungsraten eingestellt werden, bevor der Materialübertrag auf das Substrat stattfindet und somit die Beschichtung gezielt bei dem gewünschten Ratenverhältnis gestartet werden. Ferner kann somit die Gefahr einer Verunreinigung der Schichtsysteme reduziert werden, da auf dem Reinstmaterial adsorbierte Moleküle vorher verdampft werden und nicht auf dem Substrat landen.

3.2.4 Wärmeübertrag durch Beschichtung

Um die Temperaturänderung während einer Beschichtung zu messen, wurde ein Pt100-Widerstand mittig auf den Substrathalter aufgebracht, auf der den Verdampfungsquellen zugewandten Seite. Der Pt100-Widerstand wurde in einer Vierpunkt-Messanordnung an ein Keithley 2002 Multimeter angeschlossen und zur Temperaturmessung wurde die Temperaturmessfunktion für Pt100-Widerstände ausgewählt. Da die Drähte der Messleitung durch einen entsprechenden Flansch aus der Anlage geleitet wurden, konnte der Rezipient abgepumpt werden um die Versuche im Hochvakuum durchzuführen, was auch dem Druck während der Schichtherstellung entspricht.

Es wurde jeweils eine Rate von 1 \AA s^{-1} für Bismut und Antimon und 1 \AA s^{-1} für Tellur gehalten. So wurden Einzelbeschichtungen durchgeführt und die Temperatur gemessen ab dem Zeitpunkt des Startens der Elektronenkanone. Es wurde jeweils für eine Dauer von 30 min Material bei einer Rate von etwa 1 \AA s^{-1} auf den Pt100-Widerstand auf dem Substrathalter beschichtet um eine Abschätzung der maximal erreichten Substrattemperatur machen zu können. Bei allen Beschichtungen wurde die Temperatur auch nach 35 min noch einmal überprüft und zeigte gleiche Messergebnisse. Deshalb wird davon ausgegangen, dass sich nach ca. 30 min ein thermisches Gleichgewicht des Substrates einstellt.

Üblicherweise dauert eine Beschichtung der Mischsysteme ca. 15 min. Da kein signifikanter Temperauranstieg während der Tellurbeschichtung mit einer Rate von 1 \AA s^{-1} messbar war, wurde dieser Versuch erneut bei der doppelten Verdampfungsrate durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

Die durch die Kondensation der Materialien auf dem Substrat eingebrachte Energie unterscheidet sich für die drei untersuchten Elemente deutlich. Während bei der Beschichtung von Tellur nur ein sehr geringer Temperaturanstieg von 0,5 °C zu

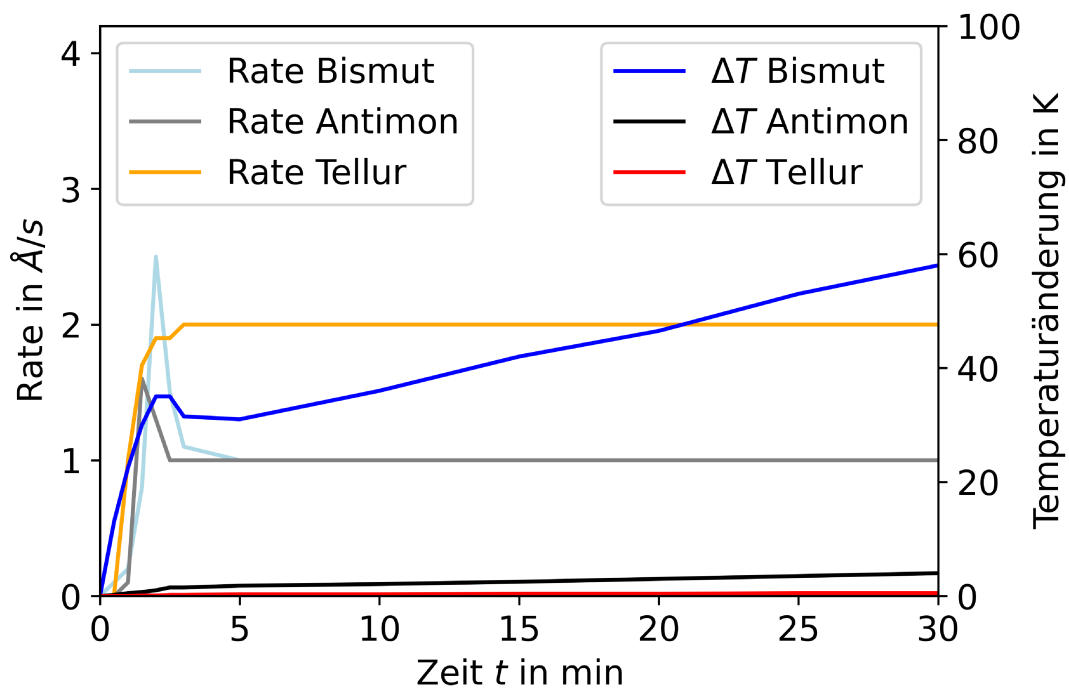


Abbildung 3.6: Darstellung der Messwerte für die Erwärmung des Substrates durch Einzelbeschichtungen mit Bismut, Antimon und Tellur. Gemessen wurde die Zeit ab dem Einschalten der Elektronenkanone, wodurch auch erkennbar ist, nach welcher Zeit die voreingestellte Rate von 1 \AA s^{-1} erreicht wurde. Bei der Beschichtung mit Tellur wurde eine höhere Rate von 2 \AA s^{-1} gewählt um eine messbare Temperaturänderung herbeizuführen. Deutlich erkennbar ist der enorme Temperaturanstieg bei der Bedampfung des Substrates mit Bismut im Vergleich zu Antimon oder Tellur.

verzeichnen war, ist bei der Antimonbeschichtung bereits ein signifikanter Temperaturanstieg um $4 \text{ }^\circ\text{C}$ zu verzeichnen. Ein enormer Temperaturanstieg im Vergleich zu den bereits Besprochenen ist jedoch beim Beschichten von Bismut aufgetreten, hier konnten $58 \text{ }^\circ\text{C}$ Temperaturanstieg gemessen werden, was zu einer Substrattemperatur von ca. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 30 min Beschichtungszeit führt.

Wenn Beschichtungen bei einer konstanten Substrattemperatur durchgeführt werden sollen, stellt ebene Erwärmung durch die Abscheidung von Bismut ein schwer lösbares Problem dar. Je nach eingestellter Bismutrate (als Teilrate für die gewünschte Stöchiometrie) variiert die entsprechend durch Bismutverdampfung eingebrachte Heizleistung enorm. Um die Temperatur des Substrates konstant bei Raumtemperatur zu halten, müsste der Halter entsprechend gekühlt werden. Soll bei definierten höheren Substrattemperaturen mit der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Substratheizung verdampft werden, so kann das sich nach einiger Zeit einstellende thermische Gleichgewicht der Glühlampenheizung dennoch nicht als Substrattemperatur wäh-

rend der Beschichtung angesehen werden. Für konstante und vergleichbare Beschichtungen unterschiedlicher Zielstöchiometrie wäre eine Messung der Substrattemperatur mit entsprechender Steuerung der Heizleistung erforderlich.

3.2.5 In situ Ratenmessung

Für eine kontrollierte und reproduzierbare Schichtherstellung, wie sie insbesondere für die Herstellung leistungsfähiger Sensoren notwendig ist, ist die verlässliche Steuerung der Dicke der abgeschiedenen Schicht essentiell. Entsprechend ist es notwendig, diese Schichtdicke während des Beschichtungsvorganges messen zu können. Hierfür hat sich in der PVD der Einsatz von Schwingquarzen als präzises und gleichzeitig günstiges Mittel etabliert. Dabei müssen die Schwingquarze so über der Verdampfungsquelle angebracht werden, dass während der Beschichtung des Substrates auf ihnen ebenfalls Material abgeschieden wird.

Das Verfahren beruht hierbei auf der kontinuierlichen Messung der Frequenz der Scherschwingung der Schwingquarze. Durch den Materialauftrag bei der Beschichtung vergrößert sich die Masse des Systems, wodurch die Resonanzfrequenz verändert wird. Durch die Bestimmung dieser Änderung pro Zeitintervall kann eine in situ-Messung realisiert werden. Üblicherweise wird das Signal dabei in einem Schwingquarz-Monitor direkt in eine Verdampfungsrate umgerechnet, so dass diese in Echtzeit beobachtet, protokolliert und zur Regelung genutzt werden kann. Die Rate wird dabei meist in \AA s^{-1} angegeben.

Durch Integration der gemessenen Rate über die Beschichtungszeit erhält man dabei die Gesamtdicke der abgeschiedenen Schicht. Um eine möglichst genaue Aussage über die auf dem Substrat tatsächlich aufgebrauchte Schichtdicke zu erhalten, muss der Schwingquarz-Monitor entsprechend kalibriert werden. Hierzu werden dem Steuergerät zuerst materialspezifische Parameter des abzuscheidenden Elements vorgegeben, wie die Dichte und der sogenannte *Z*-Faktor. Letzterer ist ein Maß für die materialtypischen Einflüsse des zu verdampfenden Materials auf die Frequenzänderung des Quarzkristalls [42].

Um das Verhältnis aus der vom Schwingquarz detektierten Schichtdicke d_Q und der Dicke der auf dem zu beschichtenden Substrat tatsächlich abgeschiedenen Schicht d_S anzugeben, muss der sogenannte Tooling-Faktor ermittelt werden. Dieser kann über

$$Tooling = \frac{d_S}{d_Q} \quad (3.7)$$

bestimmt werden. Dafür wird üblicherweise zunächst bei eingestellter Dichte und *Z*-Faktor für das abzuscheidende Material und einen Standard-Toolingfaktor von $Tooling = 100\%$ eine Referenzschicht abgeschieden. Nach der ex situ-Messung der auf dem Substrat befindlichen Schichtdicke, bspw. mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) oder taktilem Profilometer (Tastschnittgerät), wird diese entsprechend Gleichung 3.7 mit der nach Abschluss der Beschichtung auf dem Schwingquarz-Monitor angezeigten Schichtdicke verrechnet. Zum Verdeutlichung des Einflusses der Lage

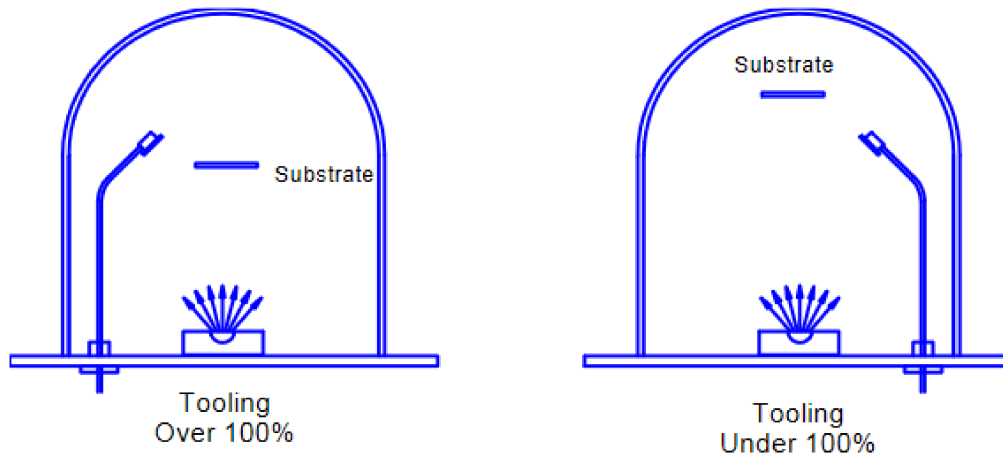


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der relativen Anordnung von Schwingquarz und Substrat mit Angabe der Größenordnung des daraus resultierenden Toolingfaktors [42].

eines Schwingquarzes relativ zum Substrat auf den Tooling-Faktor sind zwei exemplarische Konstellationen in Abbildung 3.7 dargestellt. Hier wird deutlich, dass der Toolingfaktor umso kleiner wird, je mehr Material auf dem Schwingquarz im Vergleich zum Substrat kondensiert. Daraus ergibt sich, dass der Schwingquarz in etwa auf einer Höhe mit dem Substrat angebracht werden sollte, um einen Toolingfaktor im Bereich von ca. 100 % zu erhalten. Hierbei sind allerdings die Emissionscharakteristik des Targets, der Abstand des Quarzes von der Symmetrieachse der Verdampfungskeule sowie Neigungs- und Öffnungswinkel des Quarzes zu berücksichtigen. Bei deutlich größeren Toolingfaktoren steigt die Bestimmungsgenauigkeit der auf dem Substrat abgeschiedenen Schichtdicke d_S entsprechend Gleichung 3.7 an. Werden Schwingquarze hingegen nah an der Verdampfungsquelle positioniert, führt das zu geringeren Toolingfaktoren, wodurch die Bestimmungsgenauigkeit zunimmt. Gleichzeitig führt allerdings auch der höhere Materialauftrag auf dem Schwingquarz dazu, dass seine Lebensdauer verringert wird, da diese durch eine maximale Schichtdicke auf dem Quarz bestimmt wird. Dies beruht auf der Linearität der Messung in einem begrenzten Frequenzbereich, oft von 5 MHz bis 6 MHz. Dieser maximale Arbeitsbereich wird umso schneller überschritten, je mehr Material pro Beschichtung aufgedampft wird. Entsprechend würde sehr nahe Positionierung den häufigeren Wechsel von Schwingquarzen erfordern. Bei einem Wechsel der Quarze ist eine (geringe) Dejustage der Ausrichtung jedoch kaum zu vermeiden. Entsprechend erfordert er eine erneute Bestimmung der Toolingfaktoren. Da in dieser Anlage drei Schwingquarze zur Überwachung der Einzelraten jedes Elements erforderlich sind, würde eine zu nahe Position der Schwingquarze neben den Mehrkosten auch zu einem erheblichen personellen Mehraufwand führen, der in Hinblick auf einen Anwendungsnahen Einsatz von vornherein vermieden werden soll. Hieraus folgt als Kompromiss die Positionierung im Bereich der Substrathöhe.

Werden im Fall einer Dreifach-Simultanverdampfung die Schwingquarze in Substrathöhe installiert, so erfasst sie allerdings ein Gemisch aus den drei Verdampfungskeulen. Um dieses unerwünschte Übersprechen zu verhindern, müssen die Blickfelder

der Quarze eingeschränkt werden. Hierzu wurden Kollimatorrohre konzipiert, die den Öffnungswinkel der Quarze stark begrenzen und gleichzeitig eine Eintrittsebene für die jeweilige Quelle definieren, die deutlich näher an der Quelle liegt, wodurch die Verdampfungskeulen geringere Überschneidungen aufweisen. Dadurch wird die Oberfläche eines Schwingquarzes vor der Beschichtung durch die beiden jeweils anderen Verdampfungskeulen stark abschirmt. Dies ermöglicht erst die verlässliche Steuerung der entstehenden Stöchiometrie der herzustellenden Schicht.

Eine besondere Herausforderung bei der Dreifach-Co-Verdampfung ist die Notwendigkeit der simultanen Kontrolle und Korrektur der einzelnen Beschichtungsraten. Da diese nicht bezüglich der eingebrachten Leistung des Elektronenstrahls konstant ist, sondern von vielen Parametern des konkreten Anlagenaufbaus und der Eigenschaften des Targetmaterials abhängt, bedarf es der ständigen Anpassung dieser einzelnen Leistungen. Grund hierfür ist bspw. das komplexe Verhalten der Erwärmung des umliegenden Volumens und die entsprechende Wärmekapazität des gesamten Targetmaterials. Mit zunehmender Beschichtungsdauer wird das im Tiegel befindliche Material stärker aufgewärmt, was entsprechend auch eine Änderung der temperaturabhängigen Wärmeleitung zur Folge hat. Weiterhin erwärmt sich durch den Verdampfungsprozess auch die gesamte Verdampfeinheit allmählich, wodurch der Wirkungsgrad der Wasserkühlung bezüglich der Targettemperatur verringert wird. Dies hat zur Folge, dass die Verdampfungsrate des abzuscheidenden Materials bei konstanter Leistung des Elektronenstrahls entsprechend variiert und eine kontinuierliche Leistungsanpassung aller dreier Quellen während des gesamten Prozesses notwendig ist.

Kapitel 4

Herstellung und Charakterisierung binärer thermoelektrischer dünner Schichten

Der in Kapitel 3 beschriebene Aufbau der Dreifach-Elektronenstrahlanlage lieferte wichtige Erkenntnisse zur praktischen Umsetzung der getrennten Ratenmessung und -regelung bei der Elektronenstrahl-Co-Verdampfung. Dabei ergaben erste Probebeschichtungen insbesondere sehr hohe Anforderungen an die Echtzeitregelung der Raten. Diese wiesen über den gesamten Beschichtungszeitraum eine Drift auf. Da entsprechend die Leistung der Elektronenkanonen über die Beschichtungszeit für eine konstante Beschichtungsrate kontinuierlich angepasst werden muss, erwies sich die eingesetzte manuelle Regelung als nicht ausreichend präzise, um bei den hergestellten Schichten eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie sicherzustellen. Zudem wies die Stabilität der Ratenmessung noch Schwankungen auf, die auf die Halterung der Schwingquarze zurückgeführt werden konnte.

Aus diesem Grund wurde ein entsprechender Umbau der Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage geplant, der eine umfassende Neukonzeption der Schwingquarzhalter und die automatische Ratensteuerung beinhaltet. Um die Eignung einer automatischen Regelung und die notwendigen Randbedingungen zu evaluieren, wurde eine Zweistrahl-Co-Verdampfungsanlage mit einem sehr flexibel programmierbaren Steuer- und Regelsystem in Betrieb genommen und zur Bewertung der herstellbaren Schichten eingesetzt. Da außerdem der große Unterschied des Verdampfungsverhaltens zwischen Bismut und den beiden anderen Elementen im ternären System, Tellur und Antimon, eine große Rolle spielt, wurde dabei das binäre System $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ untersucht. Dazu wurde deren Stöchiometrie variiert, um den thermoelektrischen Powerfaktor (siehe Abschnitt 2.2.2) zu maximieren.

Zur Einordnung der erreichten Schichtqualität wurden Vergleichsschichten mittels thermischem Mischverdampfen hergestellt, da dies eine Standardmethode zur Herstellung dieses Schichtsystems darstellt [43, 44] und auch in Fertigungsprozessen eingesetzt wird.

Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit wurden die Schichten jeweils im Schichtdickenbereich von 380 nm bis 420 nm mit einer Stöchiometrievariation von $x=0,04$ bis $0,23$ abgeschieden und im Anschluss umfassend charakterisiert. Hierbei wurde neben

den direkt auf die Qualität als Thermoelektrikum Rückschluss liefernden Parameter Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit weitere Eigenschaften untersucht. Zur Bestimmung der realen Stöchiometrie wurde dabei die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie eingesetzt, die Oberflächen der Schichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zusätzlichen Rückschluss auf mikrostrukturelle Eigenschaften konnten mittels Röntgendiffraktometrie gewonnen werden. Auf die eingesetzten Schichtcharakterisierungsverfahren wird in Abschnitt 4.1 näher eingegangen.

Im Anschluss werden die Untersuchungsergebnisse der Referenzproben in Abschnitt 4.2.1 ausgewertet und in Abschnitt 4.2.2 mit den Ergebnissen der Elektronenstrahlverdampfung verglichen. Schließlich wird der Einfluss thermischen Ausheilens auf Schichten beider Herstellungsverfahren in Abschnitt 4.2.3 verglichen, da dies in vielen Anwendungsfällen relevant ist und weitere Rückschlüsse auf die erreichte Schichtqualität ermöglicht.

4.1 Schichtcharakterisierung

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich angewandten Methoden zur Charakterisierung der hergestellten thermoelektrischen dünnen Schichten vorgestellt. Zuerst wird ein Messplatz und das zugrunde liegende Messprinzip zur Ermittlung des Seebeck-Koeffizienten dünner Schichten vorgestellt. Anschließend wird das Vier-Spitzen-Messverfahren zur Bestimmung des Flächenwiderstandes dünner Schichten erläutert. Mit diesem und der Kenntnis der Schichtdicke aufgedampften Thermoelektrika kann die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Schichten ermittelt werden.

Um einen Eindruck über die Oberflächenbeschaffenheit und Bruchkanten der dünnen Schichten zu erlangen, wurden einige Proben in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Zur Bestimmung der Stöchiometrie von binären und ternären Thermoelektrika wurde die Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie angewandt, welche gegenüber der energiedispersiven Variante eine deutlich höhere Genauigkeit bietet.

Die Kristalleigenschaften der Proben wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Hier wurden sowohl ϑ - 2ϑ -Scans als auch Ω -Scans durchgeführt um Informationen über die Ausrichtung der Kristallite, deren Gleichmäßigkeit, als auch deren Größe zu erhalten.

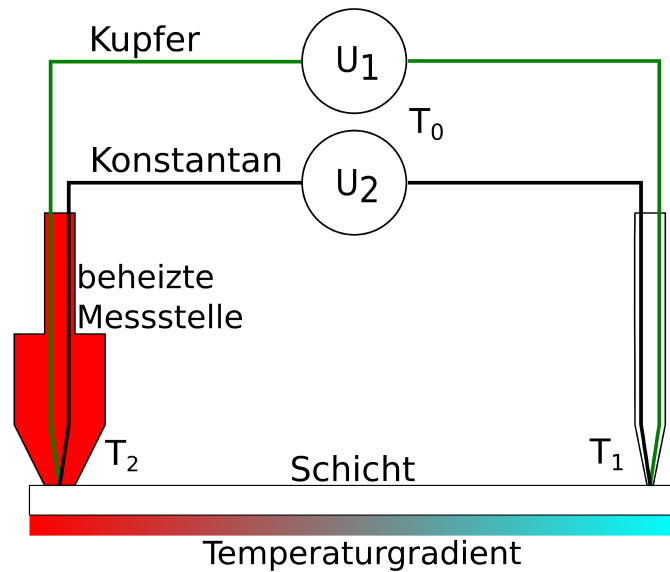


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Messanordnung für die Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten dünner Schichten. Die auf einem Substrat befindliche Schicht wird auf einen thermisch schlecht leitenden Untergrund gelegt und mit Hilfe zweier Messspitzen eine Spannungsmessung ermöglicht. Eine dieser Messspitzen wird aktiv beheizt und erzeugt durch thermischen Kontakt einen Temperaturgradienten in der Schicht. Daraufhin wird die im Material entstehende Spannung sowohl über die Kupfer-Leitung (grün) als auch über die Konstantan-Leitung (schwarz) gemessen.

4.1.1 Messung des Seebeck-Koeffizienten

Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten α dünner Schichten wird im Allgemeinen ein Temperaturgradient $\Delta T = T_{kalt} - T_{heiß}$ in der zu messenden Schicht erzeugt und die dabei entstehende Spannung U gemessen.

$$U = \int_{T_{kalt}}^{T_{heiß}} \alpha \, dT \quad (4.1)$$

Hierfür wird das Substrat mit der darauf aufgebracht Schicht auf einen thermisch schlecht leitenden Untergrund gelegt. Zur Durchführung der Messung wird ein hinreichend großer Temperaturgradient im Material benötigt, weshalb die auf der einen Seite eingebrachte Wärme nicht durch die Auflagefläche zur kalten Seite gelangen darf. Die elektrische und die thermische Ankontaktierung der Schicht erfolgt mit Hilfe zweier Messspitzen, wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Die Messstellen sollten für die Ausbildung eines zur Messung ausreichend starken Temperaturgradienten $\Delta T \geq 5 \text{ K}$ einen Mindestabstand von ca. 5 cm nicht unterschreiten.

Sowohl durch die beheizte als auch durch die unbeheizte Messstelle sind zwei Mess-

leitungen unterschiedlichen Materials, hier Kupfer und Konstantan, geführt. Über diese werden entsprechend die zwei Thermospannungen U_1 und U_2 gemessen. Die Thermospannung U_1 kann für diesen Aufbau wie folgt ermittelt werden:

$$\begin{aligned}
 U_1 &= \int_{T_0}^{T_1} \alpha_{Cu} dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{Schicht} dT + \int_{T_2}^{T_0} \alpha_{Cu} dT = \\
 &= \alpha_{Cu} \cdot (T_1 - T_0) + \alpha_{Schicht} \cdot (T_2 - T_1) + \alpha_{Cu} \cdot (T_0 - T_2) = \\
 &= (\alpha_{Schicht} - \alpha_{Cu}) \cdot (T_2 - T_1)
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Für die Thermospannung U_2 , welche über die Konstantan-Messleitung abgegriffen wird, gilt analog:

$$U_2 = (\alpha_{Schicht} - \alpha_{Ko}) \cdot (T_2 - T_1) \tag{4.3}$$

Hier beschreiben U_1 und U_2 die jeweils gemessenen Thermospannungen unter Verwendung der Kupfer- bzw. Konstantan-Messzuleitung, α_{Cu} , α_{Ko} und $\alpha_{Schicht}$ die Seebeck-Koeffizienten von Kupfer, Konstantan bzw. der zu untersuchenden Schicht und T_0 , T_1 und T_2 die Temperaturen am Messgerät (T_0), an der ungeheizten (T_1) und der geheizten (T_2) Messspitze. Nach Auflösen von Gleichung 4.2 und Gleichung 4.3 nach $\alpha_{Schicht}$ lässt sich der Seebeck Koeffizient der untersuchten Dünnschicht dann gemäß

$$\alpha_{Schicht} = \frac{U_1 \cdot \alpha_{Ko} - U_2 \cdot \alpha_{Cu}}{U_1 - U_2} \tag{4.4}$$

unter Verwendung der bekannten Seebeck-Koeffizienten für Kupfer und Konstantan bestimmen. Ein großer Vorteil dieser Messmethode ist, dass die Temperaturen T_1 und T_2 an den beiden Messstellen nicht bestimmt werden müssen.

Zusätzlich können anhand der Messung des Seebeck-Koeffizienten auch Rückschlüsse auf die im Material vorherrschenden Majoritätsladungsträger gezogen werden. Ergibt sich durch die Messung ein negativer Seebeck-Koeffizient, so deutet dies auf ein n-leitendes Material hin [21].

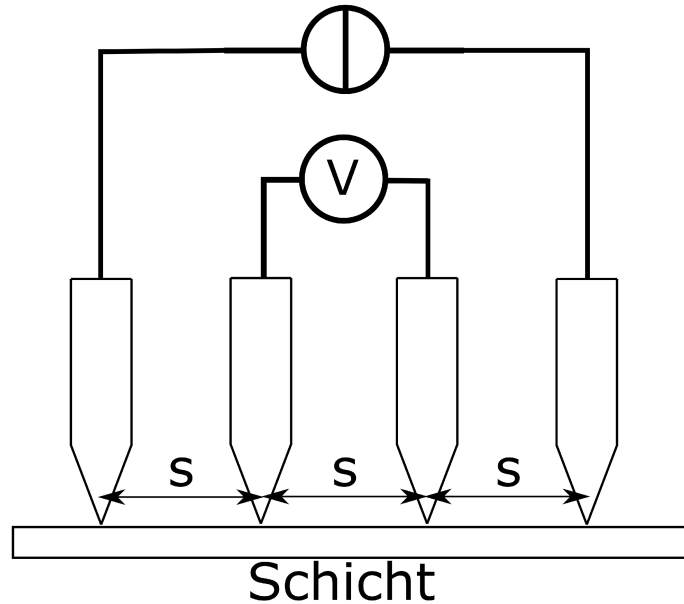


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Vier-Spitzen-Messmethode zur Bestimmung des Flächenwiderstands R_q einer dünnen Schicht. Zur Messung wird über die äußeren Spitzen ein Strom eingebracht und zwischen den mittleren Spitzen die Spannung abgegriffen. Die Spitzen sind äquidistant mit einem Abstand s in einer Reihe angeordnet.

4.1.2 Messung des Flächenwiderstands

Zur Bestimmung des Flächenwiderstands der hergestellten dünnen Schichten wird im Rahmen dieser Arbeit die Vier-Spitzen-Messmethode verwendet. Der Flächenwiderstand R_q ist definiert als

$$R_q = \frac{1}{\sigma \cdot d} \quad (4.5)$$

mit der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Schichtdicke d und wird üblicherweise in Ω angegeben.

Zur Messung werden vier Spitzen, welche äquidistant in einer Reihe angeordnet sind, auf die zu messende Schicht gebracht, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Über die äußeren Spitzen wird ein Gleichstrom I in die Schicht eingespeist und zwischen den mittleren Spitzen der dabei entstehende Potentialunterschied ΔV gemessen. Für den elektrischen Strom gilt im Allgemeinen

$$I = \int_A \vec{J} \, d\vec{A} \quad (4.6)$$

mit der elektrischen Stromdichte $\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}$ und dem von der Stromdichte durchflossenen Flächenelement $d\vec{A}$. Unter der Annahme, dass die Schicht so dünn ist, dass die

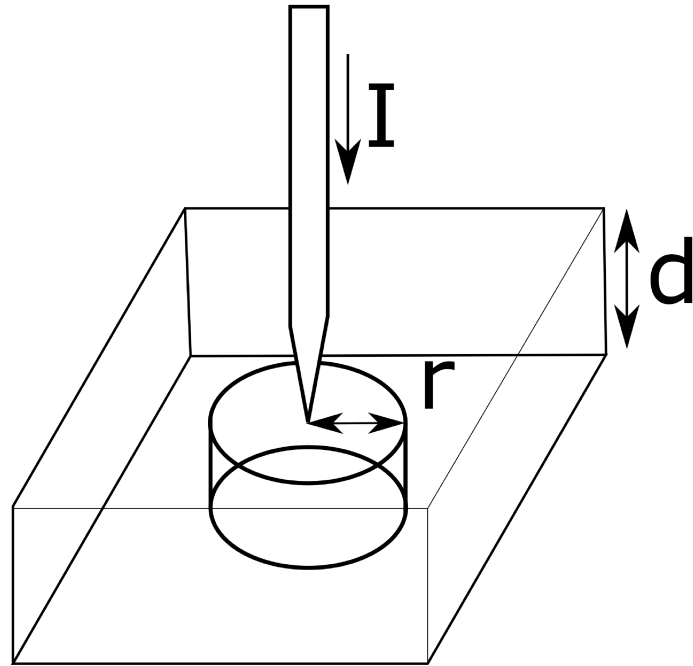


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Kontaktierung einer stromtragenden Spitze an die Oberfläche einer dünnen Schicht zur Visualisierung der Ausbreitung des eingebrachten Stroms I . Durch die geringe Schichtdicke d kann die sonst als sphärisch angenommene Ausbreitung durch eine zylindrische angenähert werden, wie hier dargestellt.

eigentlich als sphärisch angenommene Ausbreitung des Stroms durch eine zylindrische Ausbreitung angenähert werden kann und diese über die gesamte Mantelfläche gleichverteilt ist, vereinfacht sich Gleichung 4.6 zu

$$I = J \cdot A = J \cdot 2\pi r d \quad (4.7)$$

Zur Veranschaulichung der angenommenen Vereinfachungen, wurde die nun als zylindrisch definierte Ausbreitung des Stroms in Abbildung 4.3 skizziert, wodurch sich die vom Strom durchflossene Fläche als die Mantelfläche des Zylinders mit Radius r und Höhe (bzw. Schichtdicke) d beschreiben lässt. Wird weiterhin angenommen, dass das elektrische Feld E auf jedem Punkt dieser Mantelfläche konstant ist, so kann es durch $E = -\frac{dV}{dr}$, mit der Differenz des elektrischen Potential V und der Entfernung r zum Ursprung beschrieben werden. Damit lässt sich Gleichung 4.6 nun wie folgt darstellen:

$$I = J \cdot 2\pi r d = -\sigma \frac{dV}{dr} \cdot 2\pi r d \quad (4.8)$$

Stellt man diese Gleichung nach $\frac{dV}{dr}$ um und setzt Gleichung 4.5 ein, so ergibt sich:

$$\frac{dV}{dr} = -\frac{IR_q}{2\pi r} \quad (4.9)$$

Durch Integration von r nach r' erhält man die Änderung des elektrischen Potentials wie folgt

$$V - V' = \frac{IR_q}{2\pi} (\ln(r') - \ln(r)) \quad (4.10)$$

Wenn der Strom wie in Abbildung 4.2 dargestellt über die äußeren Spitzen fließt, also in diesem Beispiel r_1 und r_4 , lässt sich das gesamte elektrische Potential V_{ges} zu

$$V_{ges} = \frac{IR_q}{2\pi} (\ln(r_4) - \ln(r_1)) \quad (4.11)$$

bestimmen. Für die Entfernungen der Spitzen vom Ursprung können durch die äquidistanten Abstände s vielfache dieser Abstände eingesetzt werden. Für die Messspitzen 2 und 3 ergibt sich entsprechend:

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{IR_q}{2\pi} (\ln(2s) - \ln(s)) \\ V_3 &= \frac{IR_q}{2\pi} (\ln(s) - \ln(2s)) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Und die gemessene Spannungsdifferenz ergibt folglich:

$$V_2 - V_3 = \Delta V = \frac{IR_q}{2\pi} (2\ln(2s) - 2\ln(s)) = \frac{IR_q}{\pi} \ln 2 \quad (4.13)$$

Der Flächenwiderstand R_q dünner Schichten kann nach Umstellen der Gleichung aus

$$R_q = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad (4.14)$$

ermittelt werden [45].

Die Geometrie der Probenfläche in Verhältnis zum Abstand der Messspitzen hat zudem einen Einfluss auf die Ausbreitung des elektrischen Feldes und muss nach der Messung mit einem Korrekturfaktor versehen werden [46].

4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Ein für die hochauflösende Oberflächenanalyse unverzichtbares Gerät ist das Rasterelektronenmikroskop, kurz REM. Zur Untersuchung werden die aus einer Glühkathode austretenden Elektronen mit Hilfe eines elektrischen Feldes auf die gewünschte Energie beschleunigt, anschließend von elektromagnetischen Linsen zu einem Strahl fokussiert und auf die Probe geleitet. Um Wechselwirkungen der Elektronen auf dem Weg zur Probe zu vermeiden, befindet sich das Innere des Mikroskops unter Hoch- bzw. Ultrahochvakuum. Nach dem Auftreffen der Elektronen auf die Probenoberfläche kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen mit dem Material, aus welchen jeweils unterschiedliche Informationen gewonnen werden können. Eine vom Benutzer ausgewählte Fläche wird dann nach und nach vom Strahl abgerastert und über verschiedene Detektoren Punktweise ausgewertet und die Informationen folglich zu einem Bild zusammengesetzt.

Hochenergetische Elektronen des fokussierten Strahls, auch Primärelektronen genannt, können durch Stöße Elektronen aus der Schale der in der Probe befindlichen Atome auslösen. Diese herausgelösten Elektronen werden dann als Sekundärelektronen (SE) bezeichnet. Sie besitzen typischerweise Energien von wenigen eV und liefern einen starken Topographiekontrast. Zum Detektor geneigte Flächen erscheinen heller als abgewandte Flächen und an schmalen Kanten werden durch die größere Oberfläche mehr RE ausgelöst, wodurch diese wiederum heller erscheinen als glatte Oberflächen. Das kommt dadurch zu Stande, dass die detektierten SE nur aus den oberen 10 nm der Probe kommen, da die meisten SE aus tieferen Schichten durch Energieverluste auf dem durchs Material die Oberfläche nicht mehr erreichen. Dieser Sachverhalt führt jedoch auch dazu, dass die mit den Sekundärelektronen aufgenommenen Bilder eine sehr hohe Auflösung erreichen können. Der Strahl der Primärelektronen kann sehr fein eingestellt werden und nur sehr wenig Intensität kommt aus dem umliegenden, nicht bestrahlten Feld und verfälscht somit die Messung nur in geringerem Maße.

Elektronen können nach Auftreffen des Strahl auch direkt zurückgestreut werden und besitzen typischerweise deutlich höhere Energien im keV-Bereich. Die Primärelektronen werden von schweren Elementen deutlich stärker rückgestreut als von leichteren Elementen und liefern damit ein Signal höherer Intensität. Somit eignen sich die Rückstreuelektronen (RE) sehr gut um Materialkontraste in untersuchten Proben festzustellen, schwere Elemente erscheinen heller als leichte Elemente. Man sollte jedoch auch die Topographieeffekte an geneigten Flächen, Kanten und vom Detektor abgeschatteten Bereichen beachten, welche einen Materialkontrast vermuten lassen könnten. Das Wechselwirkungsvolumen aus welchem die Elektronen zurückgestreut werden, ist deutlich größer als das der SE, weshalb bei der Auswertung der RE keine so hohen Auflösungen erreicht werden können.

4.1.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

Zur zerstörungsfreien Bestimmung der Stöchiometrie von dünnen Schichten bietet sich die Verwendung der wellenlängendispersiven Elektronenstrahlmikroanalyse (WDS) an. Das Vorgehen ähnelt in erster Linie dem eines REM und wird deshalb

auch teilweise in solchen Geräten durch Einbau zusätzlicher Detektoren realisiert. Für komplexere Untersuchung werden aber meist eigens zur Elektronenstrahlmikroanalyse konzipierte Geräte verwendet. Mit Hilfe von Elektronenkanonen werden Elektronen erzeugt, beschleunigt und zu einem Strahl fokussiert, welcher anschließend auf die zu untersuchende Probe geleitet wird. Durch die Interaktion der Elektronen mit dem Probenmaterial werden charakteristische Röntgenstrahlen erzeugt und in einem entsprechenden Detektor durch Beugung der Röntgenstrahlung an Kristallen in ihre spektralen Bestandteile zerlegt. Ein dahinter befindliches Spektrometer, welches auf die zu erwartende Wellenlänge eingestellt wird, detektiert die Intensität der emittierten Röntgenstrahlung. Durch Referenzmessungen kann somit der Anteil des in der Probe befindlichen untersuchten Materials ermittelt werden. Oft werden in Elektronenstrahlmikrosonden mehrere solcher Detektoren verwendet, um gleichzeitige Messungen mehrerer Materialien durchzuführen. Jedoch muss der Probenstrom oft an das jeweils anzuregende Material angepasst werden, und unterschiedliche Materialien werden teilweise nacheinander analysiert.

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) werden Detektoren verwendet, welche das gesamte Röntgenspektrum simultan aufnehmen und dadurch eine deutlich schnellere Messung ermöglichen. Jedoch bietet die komplexere WDS-Technologie eine stark verbesserte Nachweisgrenze (bis ca. 0,01 wt%) und eine wesentlich bessere Energieauflösung (< 10 eV) [47].

Die Stöchiometrien der in dieser Arbeit hergestellten dünnen Schichten wurden mit Hilfe einer quantitativen (standardbezogenen) wellenlängendispersiven Elektronenstrahlmikroanalyse unter Verwendung einer JXA 8800 L Mikrosonde der Firma JEOL bestimmt. Zur Anregung der untersuchten Elemente wurde ein Elektronenstrahl mit einer Energie von $E_0=10$ keV verwendet. Für den Nachweis der $L\alpha_1$ -Strahlung des Antimons (3604 eV) und Tellurs (3738 eV) wurde ein LiF-Kristall als diffraktives Element verwendet, während für die $M\alpha_1$ -Strahlung des Bismut (2423 eV) PET (Pentaerythrit) verwendet wurde. Reines Bismut, Antimon und Tellur wurde als Referenzmaterial für die Standardmessungen verwendet. Die wesentlich bessere Energieauflösung der WDX im Vergleich zur EDX ist insbesondere bei den sich überlappenden L-Spektren von Antimon und Tellur wichtig.

4.1.5 Röntgendiffraktometrie

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt in der Größenordnung der Gitterkonstanten in Festkörpern. Das ermöglicht die Untersuchung durch Beugungsexperimente. Hierbei trifft monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ unter einem Winkel θ auf das Kristallgitter. Diese werden an parallel zur Oberfläche liegenden Netzebenen mit Abstand d_{hkl} reflektiert. Allerdings wird nur ein Anteil des Primärstrahls an der ersten Ebene reflektiert und es treten weitere Reflexe an tiefer liegenden Netzebenen auf. Dadurch tritt ein Gangunterschied bzw. eine Phasendifferenz der gebeugten Teilstrahlen auf. Zur konstruktiven Interferenz kommt es genau dann, wenn der Gangunterschied genau $n \cdot \lambda$ beträgt, bzw. die Phasendifferenz einem ganzzahligen Vielfachen von 2π entspricht. Mit der Beugungsordnung $n \in \mathbb{N}$ gilt die

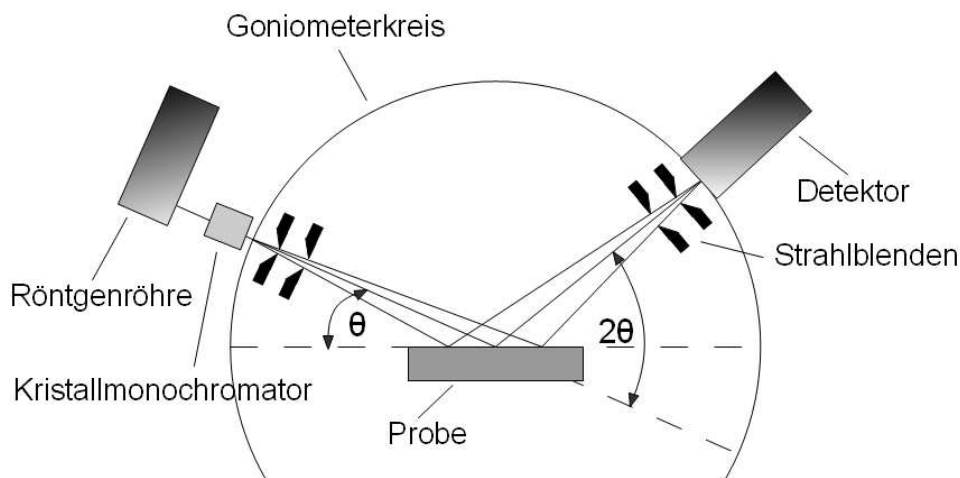


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Bragg-Brentano-Aufbaus [48].

Bragg-Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta. \quad (4.15)$$

Eine nahezu zerstörungsfreie Untersuchungsmethode der Kristallstruktur dünner Schichten stellt das Verfahren der Röntgendiffraktometrie dar. Hierbei wird ein sogenannter Bragg-Brentano-Aufbau genutzt, wie er in 4.4 zu sehen ist.

Verwendet wird eine feststehende Kupfer-Röntgenröhre mit einem Indium-Antimon-Monochromator. Auf einem Goniometerkreis befindet sich der Detektor und kann so um den zentral befindlichen Probenhalter bewegt werden. Das System aus Monochromator und Blenden dient der Selektion der $Cu - K\alpha$ -Linie des Röntgenspektrums.

Bei einem $\theta - 2\theta$ -Scan dreht man die Probe um den Winkel θ und den Detektor um 2θ , sodass der Winkel zum einfallenden Strahl gleich dem des Ausgangswinkels ist. Den so erhaltenen Beugungswinkel 2θ kann man in die Bragg-Gleichung einsetzen und erhält somit die zugehörigen Netzebenenabstände d_{hkl} des Kristallgitters. Dieses Messverfahren liefert Informationen zur kristallographischen Orientierung der Schicht und es kann zusätzlich eine Aussage über die Korngröße der Kristallite gemacht werden. Für Kristallite die nicht größer als ca. 200 nm sind [49], tritt eine Verbreiterung der Röntgenreflexe $\Delta(2\theta)$ auf, über die mit der Scherrer-Gleichung die Kristallgröße beschrieben werden kann.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_0} \quad (4.16)$$

Hier beschreibt B die Korngröße senkrecht zu den Netzebenen, K den Scherrer-Formfaktor und für die Verbreiterung der Reflexe $\Delta(2\theta)$ wird die volle Breite bei halber Höhe (FWHM, full width half maximum) im Bogenmaß eingesetzt.

Um die Qualität und die räumliche Verteilung der Netzebenenscharen zu überprüfen, wird der Detektor fest auf den Winkel des Reflexes eingestellt und die Intensität gemessen, während sich der Probenhalter um den Winkel ω dreht (ω -Scan). Je schmaler die hier erhaltene Rocking-Kurve ausfällt, desto höher ist auch die Güte der Orientierung [50].

4.2 Herstellung dünner BiSb-Schichten

Während sich die Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage im Aufbau befand, wurde parallel eine vorhandene Zweifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage für die Sensorfertigung des Leibniz-IPHT in Betrieb genommen. Dadurch konnte das Konzept der Mehrfach-Elektronenstrahlverdampfung bereits getestet werden um die hier erlangten Erfahrungen auf die noch im Aufbau befindliche Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage zu übertragen. Da diese Zweifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage für die serienmäßige Schichtherstellung der Sensorfertigung des Leibniz-IPHT konzipiert wurde, ist diese bereits entsprechend auf diese Anforderungen zugeschnitten. Hier ist sowohl das Waferhandling, als auch die Steuerung der Beschichtungsrate automatisiert. Jedoch mussten die Beschichtungsparameter eingefahren werden, um Schichten in hinreichend guter Qualität für die Sensorherstellung zu produzieren.

4.2.1 Mittels thermischer Mischverdampfung

Bei der Herstellung thermoelektrischer Sensoren im Leibniz-IPHT Jena werden hauptsächlich dünne $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten für den n-leitenden Teil der Thermopaare verwendet. Es ist ein hocheffizientes thermoelektrisches Material im Temperaturbereich bis etwa 300 K [51]. Neben einem hohen Seebeck-Koeffizienten besitzt es eine geringe Wärmeleitfähigkeit, wodurch die thermoelektrische Gütezahl zT begünstigt wird [52], siehe auch Tabelle 4.1. Im Bereich von $x=0,07$ bis $0,22$ bildet sich eine Bandlücke aus [53] und die thermoelektrische Gütezahl erreicht ihr Maximum im Bereich von $x=0,08$ bis $0,16$ [43]. Im Leibniz-IPHT werden $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten mittels widerstandsbeheiztem thermischen Verdampfen aus einem Materialgemisch abgeschieden. Dazu werden Bismut und Antimon jeweils als Granulat mit einer Reinheit von 5N entsprechend der gewünschten Stöchiometrie abgewogen, in Tantal-Schiffchen gefüllt und mit einem feinen Spatel durchmischt. Beim Erhitzen des Schiffchens verschmelzen die zwei Metalle zuerst miteinander um anschließend zu verdampfen. Eine schematische Darstellung der Beschichtungsvorrichtung ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Alle Beschichtungen erfolgten auf 10 cm Glassubstraten mit zuvor aufgebracht 80 nm dicker Polyimid-Haftschrift. Dabei wurde mit einer Rate von ca. 15 \AA s^{-1} bis zu einer Zielschichtdicke von 400 nm beschichtet. Um die thermoelektrischen Eigenschaften der so hergestellten $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit von ihrer Zu-

Tabelle 4.1: Vergleich verschiedener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten unterschiedlicher Stöchiometrie. Alle Messwerte wurden bei einer Umgebungstemperatur von $T=300\text{ K}$ ermittelt.

Material	α in $\mu\text{V}/\text{K}$	σ in $1 \cdot 10^4 \Omega/\text{m}$	λ in $\text{W}/\text{m}/\text{K}$	PF in $\text{mW}/\text{m}/\text{K}^2$	zT $T=300\text{ K}$
$\text{Bi}_{92}\text{Sb}_{08}$ [4]	-80	390	n.a.	2,5	n.a.
$\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ [3]	-92	180	2,3	1,5	0,20
$\text{Bi}_{87}\text{Sb}_{13}$ [43, 54]	-105	130	3,1	1,4	0,14

sammensetzung zu untersuchen, wurde eine Stöchiometrieviation im Bereich von $x=0,07$ bis $0,17$ durchgeführt. Der Fokus wurde auf den Bereich von $x=0,10$ bis $0,14$ gelegt. Anschließend wurden der Seebeck-Koeffizient α , sowie die elektrische Leitfähigkeit σ der Schichten entsprechend den in Abschnitt 4.1.1 und Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Verfahren gemessen, um deren thermoelektrischen Powerfaktor PF zu bestimmen.

In den Prozessschritten der Sensorherstellung erfahren die Schichten außerdem thermische Behandlungen, welche für Passivierungsschichten benötigt werden. Durch thermische Behandlung von dünnen Schichten kann die kristalline Struktur der Materialien beeinflusst werden. Thermische Behandlungen können im Schichtmaterial beispielsweise Kristalldefekte oder auch mechanische Verspannungen der Kristallebenen beheben. Dadurch können Veränderungen der physikalischen Eigenschaften dieser Schichten, wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit σ sowie des Seebeck-Koeffizienten α herbeigeführt werden.

Im Fertigungsprozess der Strahlungssensoren sind Temperschnitte für 5 h bei 210°C üblich. Um deren Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersuchen zu können, wurden diese Temperschnitte auch auf die Testschichten angewandt und jeweils anschließend der Seebeck-Koeffizient α und die elektrische Leitfähigkeit σ bestimmt.

In Abbildung 4.6 ist der Seebeck-Koeffizient der widerstandsbeheizten thermisch verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit von der Antimon-Konzentration dargestellt. Im Verlauf des Seebeck-Koeffizienten der ungetemperten $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten lässt sich ein lokales Maximum im Bereich von $x=0,10$ bis $0,12$ finden, mit einem Maximum bei $x = 0,11$ mit $\alpha=103\ \mu\text{V K}^{-1}$. Nach einer thermischen Behandlung der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten für 5 h bei 210°C ist eine deutliche Verschiebung des lokalen Maximums für den Seebeck-Koeffizienten zu erkennen. Dieses befindet sich nun im Bereich von $x=0,11$ bis $0,14$. Weiterhin sind die gemessenen Werte für die Seebeck-Koeffizienten der Schichten bis $x = 0,14$ etwas geringer als vor der Temperung. Der höchste hier gemessene Wert liegt mit $\alpha=101\ \mu\text{V K}^{-1}$ bei $x = 0,13$. Für Schichten mit einem Antimongehalt von $x \geq 0,14$ bewirkt der Temperschnitt eine Steigerung des Seebeck-Koeffizienten.

Ein weiterer Temperschnitt für 5 h bei 210°C zeigt nur sehr kleine Veränderungen der Seebeck-Koeffizienten der Schichten. Das lokale Maximum scheint sich nicht weiter zu verschieben. Nach dieser weiteren thermischen Behandlung ist nur eine sehr geringe Verschlechterung der Schichten bezüglich des Seebeck-Koeffizienten α

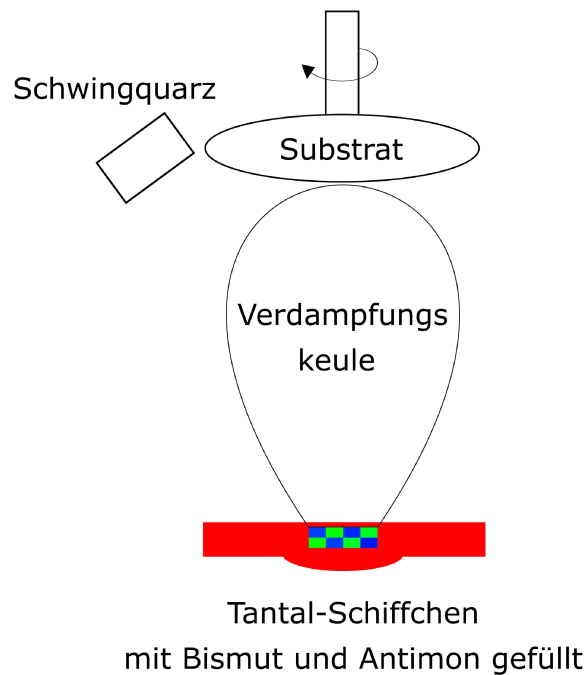


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des widerstandsbeheizten thermischen Verdampfens aus einem Materialgemisch, welches in ein gemeinsames Verdampfungsschiffchen eingewogen wurde.

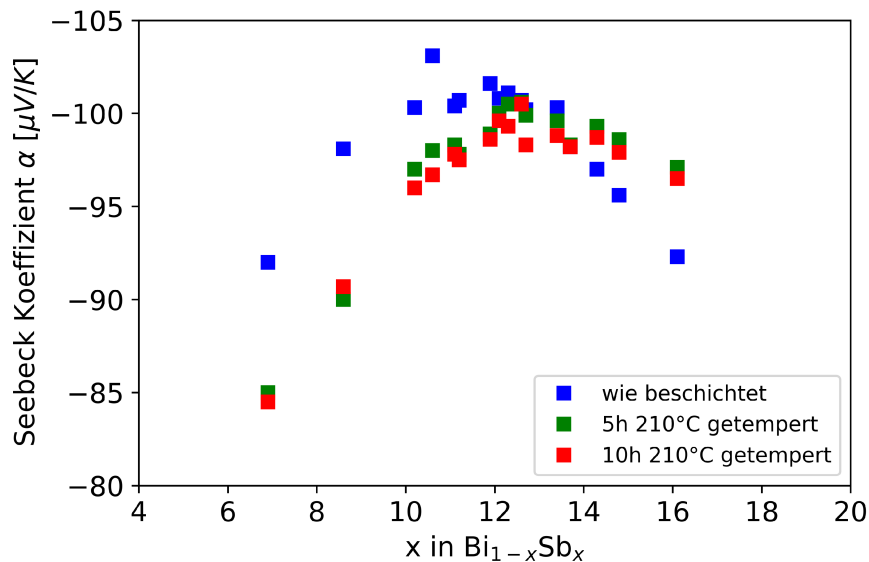


Abbildung 4.6: Seebeck-Koeffizient α von widerstandsbeheizten thermisch verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit von der Antimon-Konzentration. Eine erste thermische Behandlung der Schichten bei 210°C für 5 h bewirkt eine Verschiebung des lokalen Maximums des Seebeck-Koeffizienten der Schichten.

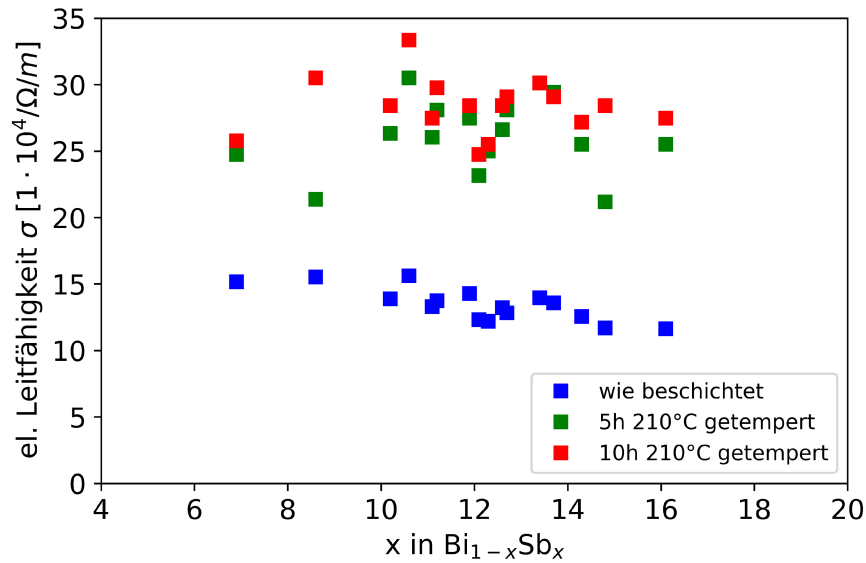


Abbildung 4.7: Elektrische Leitfähigkeit σ von widerstandsbeheizten thermisch verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit von der Antimon-Konzentration. Eine thermische Behandlung der Schichten bei 210°C für 5 h hat eine signifikante Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge.

zu beobachten. Anscheinend sind die Schichten hier bereits weitestgehend thermisch stabil. Insgesamt sind die Werte der Seebeck-Koeffizienten der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten für Antimonanteile von $x=0,10$ bis $0,16$ in einem vergleichbaren Bereich mit denen in Tabelle 4.1 gezeigten Schichten. Die elektrische Leitfähigkeit σ der hergestellten $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten ist in Abhängigkeit der Stöchiometrie in Abbildung 4.7 dargestellt. Die ungetemperten Schichten zeigen einen leichten Abfall der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Antimon-Konzentration. Im Bereich von $x=0,07$ bis $0,11$ wurden elektrische Leitfähigkeiten von ca. $15 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ gemessen. Im Bereich von $x=0,10$ bis $0,14$ sind die Werte mit ca. $13 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ etwas geringer, was vergleichbar mit den Schichten aus [54] ist, siehe auch Tabelle 4.1.

Nach der ersten thermischen Behandlung ist ein enormer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um bis zu 100 % zu verzeichnen, allerdings streuen die Werte vergleichsweise stark. Ein Optimum der Stöchiometrie für die elektrische Leitfähigkeit ist nicht zu erkennen. Im Mittel ist die elektrische Leitfähigkeit jedoch über den gesamten untersuchten Bereich für alle Schichten auf vergleichbarem Niveau. Der zweite Tempereschritt hat, bis auf wenige Ausnahmen, kaum Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Schichten, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass der Großteil der Schichten nach der ersten thermischen Behandlung bereits ausgeheilt ist. Im Vergleich zum Seebeck-Koeffizienten hat die thermische Behandlung der Schichten für die elektrische Leitfähigkeit allerdings einen sehr positiven Einfluss.

Der thermoelektrische Powerfaktor der widerstandsbeheizten thermisch verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten, welcher sich gemäß Gleichung 2.4 aus dem Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit zusammensetzt, ist in Abbildung 4.8 zu

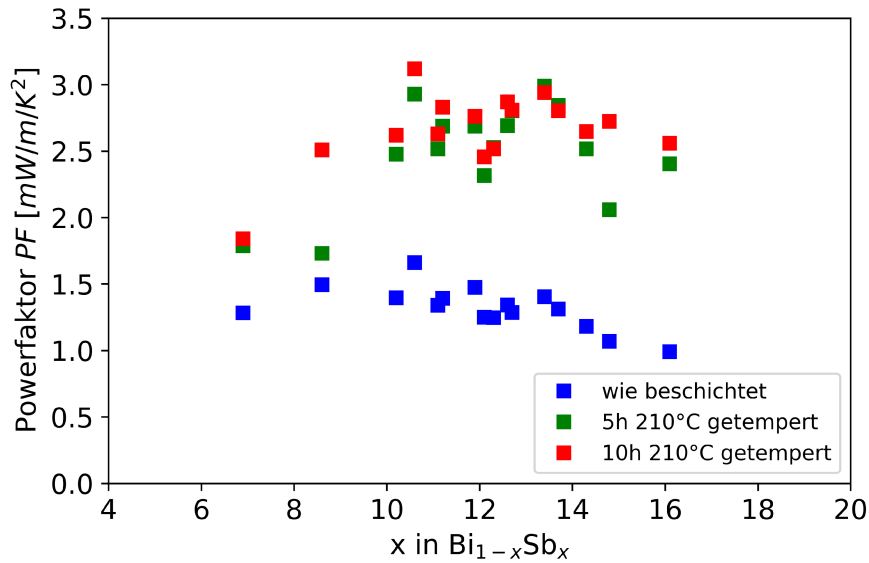


Abbildung 4.8: Thermoelektrischer Powerfaktor PF von widerstandsbeheizten thermisch verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit von der Antimon-Konzentration. Durch die thermische Behandlung der Schichten ist ein signifikanter Anstieg des Powerfaktors zu verzeichnen.

sehen. Für die ungetemperten Schichten befindet sich der Powerfaktor im Bereich von $x=0,07$ bis $0,13$ auf einem vergleichbaren Niveau und fällt zu höheren Antimonkonzentrationen leicht ab, ähnlich der elektrischen Leitfähigkeit. Der Powerfaktor liegt bei $x = 0,11$ mit $PF=1,66 \text{ mW/m/K}^2$ bereits in einem hohen Bereich, verglichen mit Literaturwerten aus Tabelle 4.1.

Durch die enorme Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit nach der ersten thermischen Behandlung erfährt auch der daraus resultierende Powerfaktor einen signifikanten Anstieg. Nach einer thermischen Behandlung der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten für 5 h bei 210°C konnte ein maximaler Powerfaktor von $PF=3,0 \text{ mW/m/K}^2$ für $x = 0,14$ ermittelt werden. Ein maximaler Powerfaktor von $PF=3,1 \text{ mW/m/K}^2$ für $x = 0,11$ konnte nach einer weiteren thermischen Behandlung ermittelt werden. Verglichen mit den Literaturwerten aus Tabelle 4.1 sind diese Werte für den thermoelektrischen Powerfaktor sehr gut. Die Streuung der Werte nach den thermischen Behandlungen ist allerdings sehr groß und für den Einsatz in einer Serienfertigung eher nachteilig, da die Schichteigenschaften nicht reproduzierbar sind. Gründe hierfür könnten in einer inhomogenen Verteilung der Stöchiometrie entlang der Schichtdicke zu finden sein. Da die zwei für das Materialgemisch verwendeten Metalle sehr unterschiedliche Schmelztemperaturen und Verdampfungsenthalpien haben (siehe Tabelle 2.2), kann die Stöchiometrie entlang der Schichtdicke einen starken Gradienten aufweisen. Die exakte Reproduzierbarkeit einer solchen Beschichtung ist nur schwer realisierbar, da von der Aufheizphase des Materials über die Einstellung der Beschichtungsrate bis zum Öffnen des Substratshutters unterschiedlich viel Zeit vergeht und das Targetmaterial zum Zeitpunkt des Beschichtungsstarts nicht mehr in reproduzierbarem

Mischungsverhältnis vorliegt. Insgesamt zeigen diese Untersuchungen, dass für die thermische Verdampfung dünner $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten eine Stöchiometrie im Bereich von $x=0,10$ bis $0,14$ gewählt werden sollte, da innerhalb dieses Bereiches die höchsten Powerfaktoren ermittelt wurden. Die Ursache für die Streuung der Powerfaktoren bei Schichten sehr ähnlicher Stöchiometrie sollte noch eingehender untersucht werden.

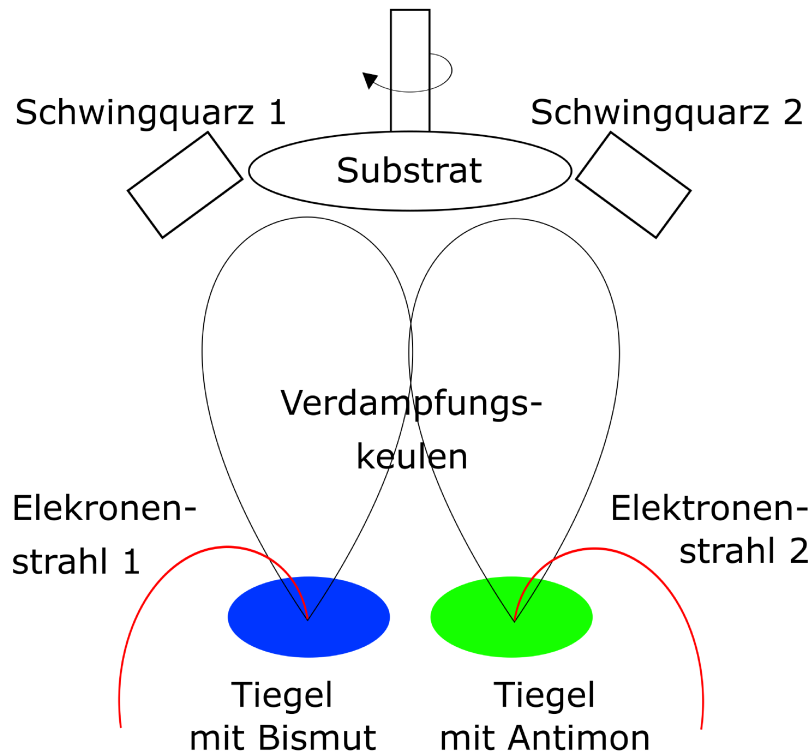


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Elektronenstrahl-Co-Verdampfens aus zwei separaten Tiegeln, auf das darüber befindliche Substrat. Zur Trennung der Ratenaufzeichnung wurden Rohre vor den Schwingquarzen installiert, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben.

4.2.2 Vergleich thermischer Verdampfung zum Elektronenstrahlverdampfen

Die Abscheidung von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten wurde in der Vergangenheit durch verschiedene Methoden wie thermische oder Flash-Verdampfung [43, 44, 55, 56], Sputtern [57], elektrochemische Abscheidung [58, 59] oder Molekularstrahlepitaxie [60–62] gezeigt. Als schnelles, sauberes und reproduzierbares Verfahren mit niedrigen Betriebskosten [12] sollte jedoch auch die Elektronenstrahl-Co-Verdampfung in Betracht gezogen werden. Gegenüber der thermischen Verdampfung, die eine gängige Methode für die Abscheidung dünner Schichten auf Siliziumwafern auf Produktionsebene ist, werden hier sowohl die Vorbereitungszeit als auch die laufenden Kosten reduziert. Bei der thermischen Verdampfung müssen die Schiffchen für jede einzelne Abscheidung mit einer an den jeweiligen Prozess angepassten Materialmischung nachgefüllt werden, um eine reproduzierbare Stöchiometrie und saubere Schichten gewährleisten zu können. Bei der Elektronenstrahl-Co-Verdampfung hingegen, können mit Reinstmaterial gefüllte Tiegel für eine große Anzahl von Abscheidungen verwendet werden, ohne dass es zu Nachteilen hinsichtlich der Stöchiometrie und der Reinheit der Proben kommt. Um die Qualität von Beschichtungen mittels Elektronenstrahl-Co-Verdampfens zu bewerten, wurden mit dieser Methode $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten hergestellt, um sie mit den zuvor untersuchten widerstandsbe-

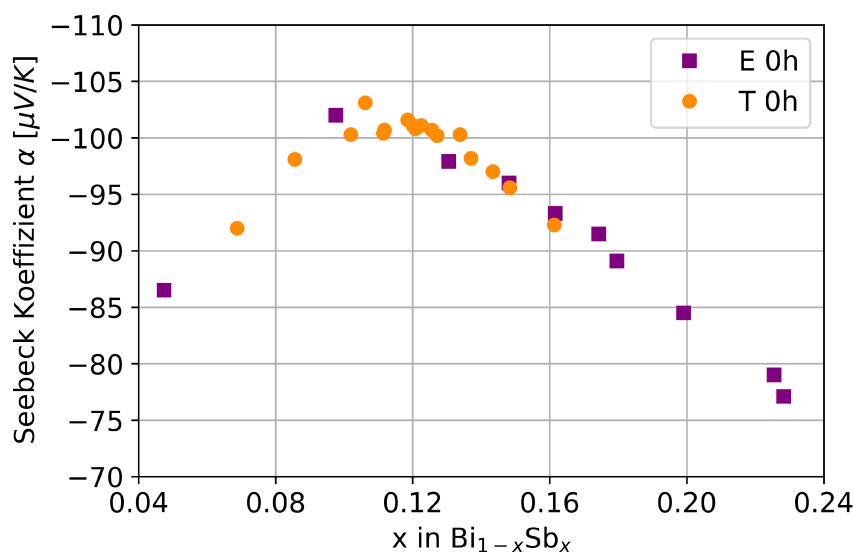


Abbildung 4.10: Seebeck-Koeffizient α von elektronenstrahlverdampften (E 0h) und thermisch verdampften (T 0h) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit von der Antimon-Konzentration. Hier ist ein sehr ähnliches Verhalten der Schichten beider Herstellungsverfahren zu erkennen. Es scheint sich ein Maximum des Seebeck Koeffizienten im Bereich von $10 \leq x \leq 12$ auszubilden.

heizten thermisch verdampften Schichten vergleichen zu können. Die Schichten wurden mit vergleichbarer Dicke (etwa 380 nm bis 420 nm) auf identisch vorbereiteten Substraten hergestellt. Die $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten wurden mit einer etwas weiter gefassten Stöchiometrievariation im Bereich von ca. $x=0,04$ bis $0,23$ hergestellt. In Abbildung 4.9 ist eine schematische Darstellung des hier verwendeten Beschichtungsverfahrens zu sehen. Die beiden Elektronenstrahlen werden von separaten Quellen erzeugt und so können die Beschichtungsmaterialien simultan mit der zuvor eingestellten Rate verdampft werden. Die Verdampfungsraten beider Materialien wurden so gewählt, dass die Gesamtrate der Beschichtung vergleichbar mit der des thermischen Verdampfens ist. Weiterhin werden diese Raten über eine PID-Steuerung über den gesamten Prozess stabil gehalten und ermöglichen damit die Beschichtung einer über die gesamte Schichtdicke gleichbleibende Stöchiometrie. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden der Ablauf der thermischen Behandlungen der Schichten nach demselben Muster wie in Abschnitt 4.2.1 durchgeführt und die Messungen des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit jeweils nach der Beschichtung und den thermischen Behandlungen durchgeführt. Im Folgenden werden die gemessenen Daten der ungetemperten elektronenstrahlverdampften Probenreihe mit **E 0h** und die der ungetemperten thermisch verdampften Probenreihe mit **T 0h** bezeichnet.

In Abbildung 4.10 sind die Messwerte der Seebeck-Koeffizienten beider untersuchter Herstellungsverfahren direkt nach der Schichtabscheidung zu sehen. Der Seebeck-

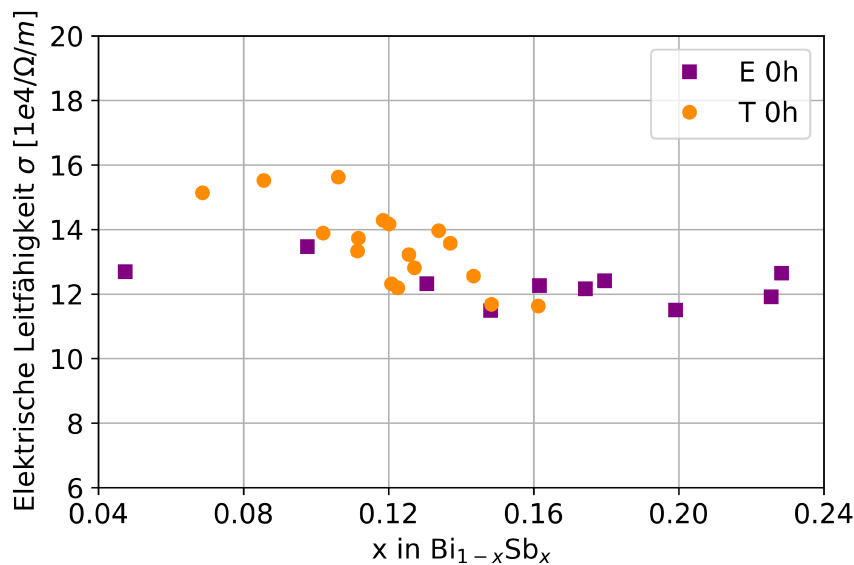


Abbildung 4.11: Elektrische Leitfähigkeit σ von elektronenstrahlverdampften (E 0h) und thermisch verdampften (T 0h) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit von der Antimon-Konzentration. Die Leitfähigkeiten der Schichten beider Verfahren sind vergleichbar, allerdings ist die Streuung der Leitfähigkeiten der thermisch verdampften Proben höher und diese weisen zudem leicht höhere Werte auf.

Koeffizient der Schichten beider Verfahren zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf über die Stöchiometrievariation. Ein lokales Maximum für den Seebeck-Koeffizienten bildet sich im Bereich von $10 \leq x \leq 12$ aus und von dort aus scheint er in beide Richtungen stark abzufallen. Ein ähnliches Verhalten ist auch in [54], für flash-verdampfte $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten einer Dicke von $d = 330$ nm beschrieben. Der Seebeck-Koeffizient hängt offenbar stark von der gewählten Stöchiometrie der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten ab.

In Abbildung 4.11 ist die elektrische Leitfähigkeit beider untersuchter Probenreihen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit der thermisch verdampften Schichten ist im Mittel etwas höher als die der elektronenstrahlverdampften Schichten. Die Streuung der Messwerte ist bei den thermisch verdampften Proben jedoch deutlich größer.

In Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse von Röntgenbeugungsmessungen an mehreren Proben zu sehen. Es sind nur geringe Unterschiede in der Verbreiterung des Beugungspeaks sowie in der Rocking-Kurve über die Stöchiometrievariation zu erkennen. Die Korngröße der thermisch und elektronenstrahlverdampften dünnen Schichten mit ähnlicher Stöchiometrie weisen ebenfalls keine nennenswerten Unterschiede auf, was darauf schließen lässt, dass die Schichten beider Verfahren auch in Bezug auf die Kristallinität ähnlich sind. Die geringfügig höheren Werte der thermisch verdampften Proben lassen sich daher nicht eindeutig auf die kristallographischen Eigenschaften zurückführen.

Für den thermoelektrischen Powerfaktor, siehe Abbildung 4.12, bildet sich ein Ma-

Tabelle 4.2: Ergebnisse von Röntgendiffraktometrimessungen der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten. Gemessen wurde am (003)-Reflex und die Reflex-Positionen, die Gitterebenenabstände, die Verbreiterung des Beugungspeaks und die Verbreiterung der Rocking-Kurve für ausgewählte Proben dargestellt.

Antimon-Konzentration in at%	Beschichtungsmethode	Reflex-Position 2ϑ in $^\circ$	d_{hkl} in Å	FWHM (003)-Peak in $^\circ$	FWHM der Rockingkurve in $^\circ$
0.05	e-beam	22.49	3.95	0.083	9.6
0.10	e-beam	22.55	3.94	0.094	10.7
0.12	thermal	22.57	3.94	0.107	10.4
0.13	e-beam	22.57	3.94	0.118	10.5
0.17	e-beam	22.62	3.93	0.091	10.5
0.18	e-beam	22.62	3.93	0.135	10.7

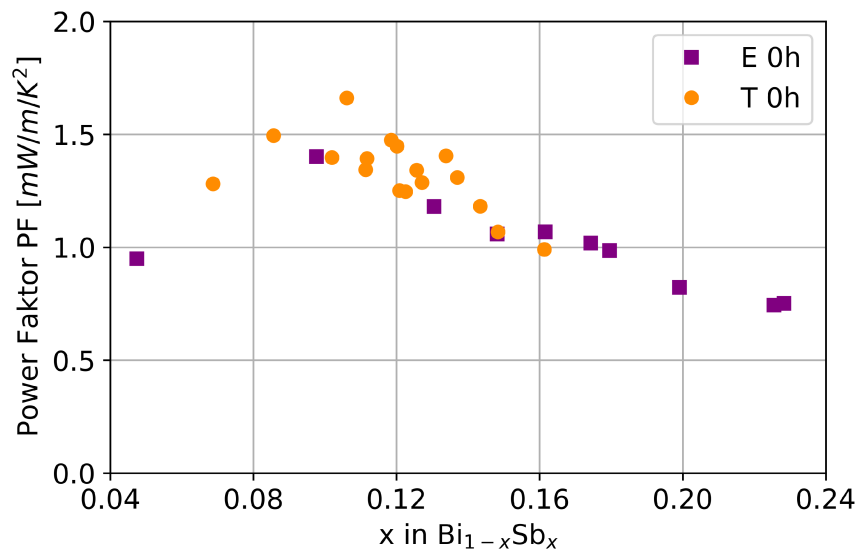


Abbildung 4.12: Powerfaktor PF von elektronenstrahlverdampften (E 0h) und thermisch verdampften (T 0h) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit von der Antimon-Konzentration. Auch hier zeigt sich die breitere Streuung bei den thermisch verdampften Proben, allerdings sind die jeweiligen Minimalwerte der Schichten beider Beschichtungsmethoden in etwa vergleichbar.

Tabelle 4.3: Vergleich der Korngrößen mit den ermittelten Powerfaktoren einiger hergestellter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten. Die Korngrößen wurden mit den Werten aus Tabelle 4.2 anhand der Scherrer-Gleichung mit einem Formfaktor von 0,9 berechnet.

Antimon-Konzentration in at%	Beschichtungsmethode	Korngröße in nm	Powerfaktor in $\text{mW}/\text{m}/\text{K}^2$
0.05	e-beam	97	1.0
0.10	e-beam	87	1.4
0.12	thermal	76	1.2
0.13	e-beam	69	1.2
0.17	e-beam	89	1.0
0.18	e-beam	60	1.0

ximum im Bereich von $8 \leq x \leq 12$ bei den Schichten beider Verfahren aus. Auch hier sind die Werte der beiden Abscheidungsserien recht ähnlich. Bei den thermisch aufgedampften Schichten gibt es einige Ausreißer. Diese sind jedoch aufgrund der mangelnden Reproduzierbarkeit von geringer praktischer Bedeutung und könnten darauf zurückzuführen sein, dass die Stöchiometrie entlang der Schichtdicke einen starken Gradienten aufweist.

Insgesamt wird deutlich, dass elektronenstrahl-co-verdampfte und thermisch verdampfte dünne $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten sehr ähnliche thermoelektrische Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der Vorzüge, welche die Elektronenstrahl-Co-Verdampfung für eine Serienherstellung bietet, sollte ein Umstieg auf dieses Verfahren in betracht gezogen werden.

4.2.3 Einfluss durch thermische Ausheilung auf Schichten bei- der Verfahren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durch die thermischen Behandlungen herbeigeführten Änderungen an den thermoelektrischen Eigenschaften der elektronenstrahl-co-verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten dargestellt und diskutiert. Zusätzlich werden diese mit den zuvor gezeigten Untersuchungen an thermisch verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten verglichen und ausgewertet. Die gemessenen Daten der elektronenstrahlverdampften getemperten Proben werden mit **E 5h** und **E 10h** für thermische Behandlungen bei 210°C für 5 h bzw. 10 h bezeichnet. Analog werden die thermisch verdampften Proben mit **T 5h** und **T 10h** entsprechend der jeweiligen Temperzeit bezeichnet.

Nach dem Tempern der Proben konnte ein allgemeiner Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten dünnen Schichten beobachtet werden, wie in Abbildung 4.13 zu sehen ist. Die thermisch verdampften Dünnschichten zeigen nach dem ersten Temperschnitt von 5 h bei 210°C einen signifikanten, aber nicht einheitlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Nach dem zweiten Temperschnitt (wiederum 5 h bei 210°C) zeigten einige der Proben einen weiteren Anstieg, was darauf schließen lässt, dass die thermisch verdampften Schichten noch keine thermische Stabilität erreicht hatten. Die durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellten $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten scheinen jedoch nach dem ersten Temperschnitt thermisch stabil zu sein, da nach dem zweiten Schritt nur noch sehr geringe oder gar keine Veränderungen mehr zu verzeichnen sind. Die elektrische Leitfähigkeit stieg im Allgemeinen für alle elektronenstrahlverdampften Proben mit einer viel höheren Gleichmässigkeit an, als es für die thermisch verdampften Proben der Fall war. Der Anstieg insgesamt fiel bei den elektronenstrahlverdampften Schichten jedoch etwas geringer aus. In Tabelle 4.4 kann man sehen, dass die Verbreiterung (FWHM) des (003)-Peaks bei allen getemperten dünnen Schichten im Vergleich zu den Werten der ungetemperten Schichten geringer wurde, was für ein gleichmäßigeres Kristallwachstum spricht. Ebenso hat die Korngröße aller Proben durch Ausheilung zugenommen, was mit dem allgemeinen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit aller Proben korreliert.

Der Einfluss der beiden Temperschnitte auf den Seebeck-Koeffizienten ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Die thermisch verdampften als auch die elektronenstrahlverdampften Schichten scheinen bereits nach dem ersten Temperschnitt eine thermische Stabilität des Seebeck-Koeffizienten zu erreichen, da nach der zweiten Behandlung nur noch wenige signifikante Änderungen zu sehen sind. Bei den elektronenstrahlverdampften Schichten zeigt sich nach dem Tempern eine Abnahme des Seebeck-Koeffizienten für $x \leq 0,10$, während darüber ein Anstieg mit dem höchsten Wert von $\alpha = -104,0 \mu\text{V K}^{-1}$ für $x = 0,13$ zu verzeichnen ist. Bei den thermisch verdampften Schichten ist ein ähnliches Verhalten nach der thermischen Behandlung zu beobachten. Der höchste Seebeck-Koeffizient für die thermisch verdampften dünnen Schichten ist $\alpha = -101,6 \mu\text{V K}^{-1}$ bei $x = 0,12$, jedoch ohne thermische Behandlung, welche sich hier eher negativ auswirkt. Die Elektronenstrahlverdampfung lieferte dünne Schichten mit einem höheren Seebeck-Koeffizienten nach dem Tempern, was für den gewünschten Anwendungszweck von Vorteil ist.

In Abbildung 4.15 ist die Abhängigkeit des thermoelektrischen Powerfaktors von

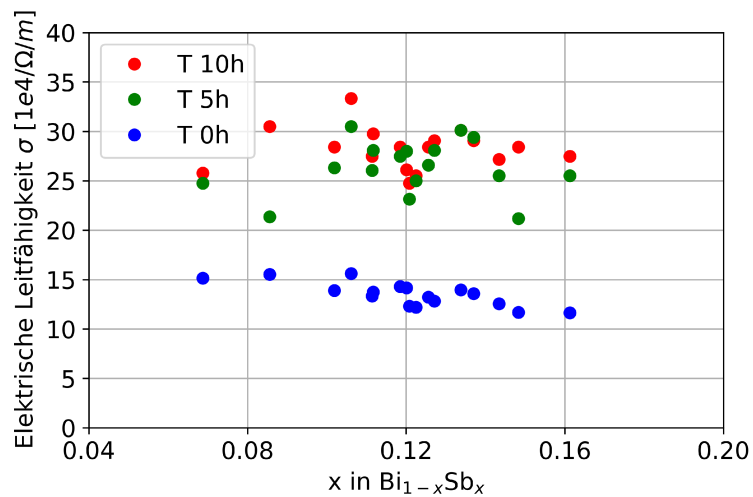
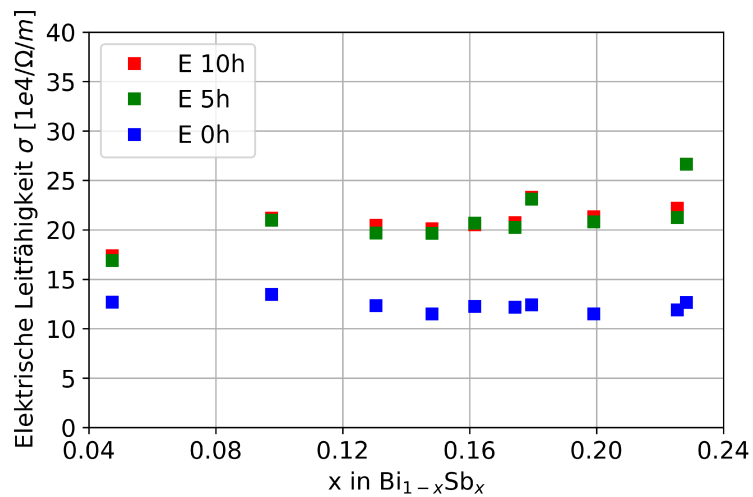


Abbildung 4.13: Darstellung der Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit σ von elektronenstrahlverdampften (oben) und thermisch verdampften (unten) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit der Antimon-Konzentration. Die thermisch verdampften Schichten zeigen einen stärkeren Anstieg durch Ausheilung, jedoch auch eine breitere Streuung der Messwerte.

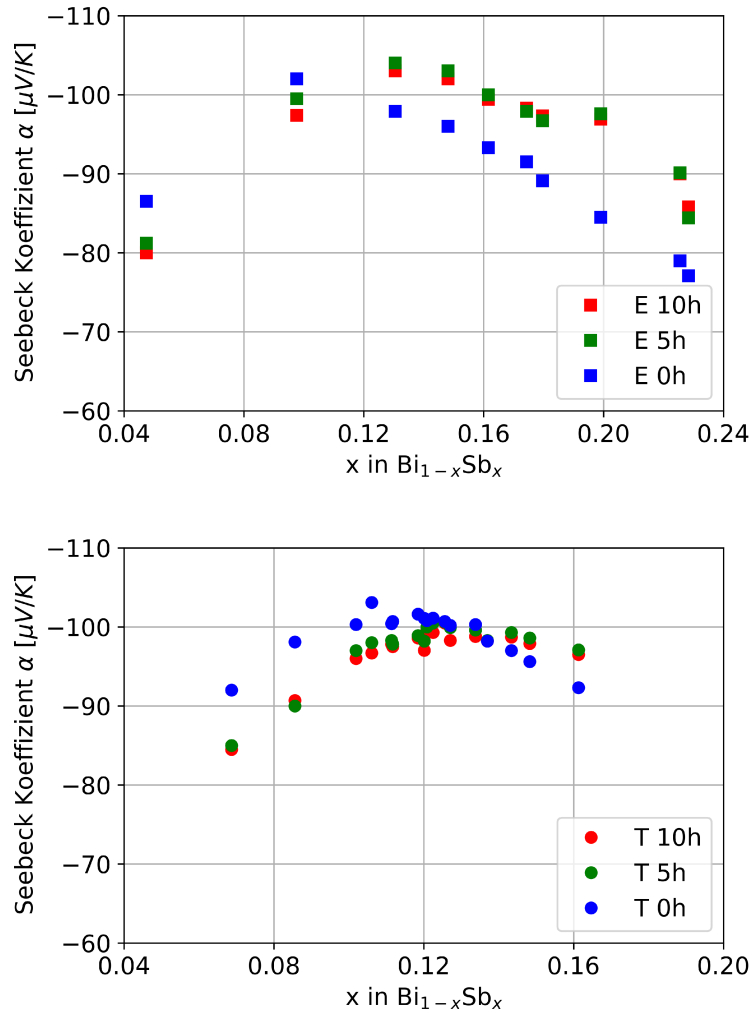


Abbildung 4.14: Darstellung der Messwerte des Seebeck-Koeffizienten α von elektronenstrahlverdampften (oben) und thermisch verdampften (unten) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit der Antimon-Konzentration. Die elektronenstrahlverdampften Schichten weisen nach der Ausheilung generell höhere Werte auf.

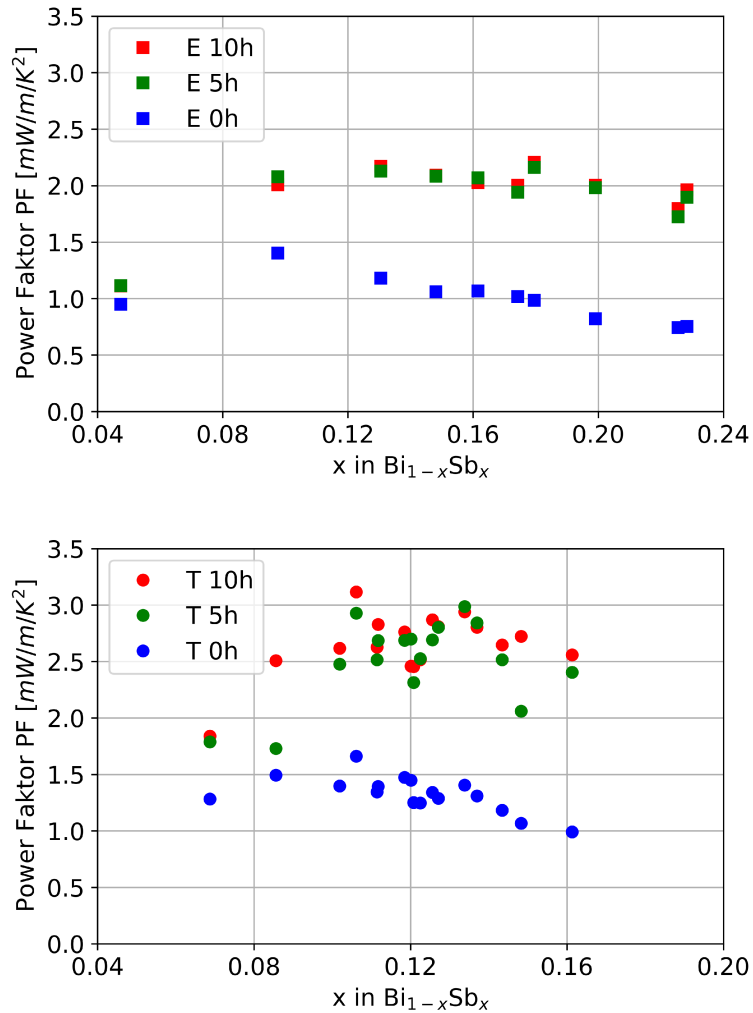


Abbildung 4.15: Darstellung des ermittelten thermoelektrischen Powerfaktors PF von elektronenstrahlverdampften (oben) und thermisch verdampften (unten) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten in Abhängigkeit der Antimon-Konzentration. Die Powerfaktoren der thermisch verdampften Schichten, als auch deren Streuung sind höher als die der elektronenstrahlverdampften Schichten.

Tabelle 4.4: Ergebnisse von Röntgendiffraktometriemessungen der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten nach Ausheilung der Proben für 10 h at 210°C . Gemessen wurde am (003)-Reflex und die Reflex-Positionen, die Gitterebenenabstände, die Verbreiterung des Beugungspeaks und die Verbreiterung der Rocking-Kurve für ausgewählte Proben dargestellt.

Antimon-Konzentration in at%	Beschichtungsmethode	Reflex-Position 2ϑ in $^\circ$	d_{hkl} in Å	FWHM (003)-Peak in $^\circ$	FWHM der Rockingkurve in $^\circ$
0.05	e-beam	22.54	3.94	0.076	9.1
0.10	e-beam	22.60	3.93	0.082	9.6
0.12	thermal	22.61	3.93	0.083	9.5
0.13	e-beam	22.62	3.93	0.085	10.5
0.17	e-beam	22.67	3.92	0.081	9.3
0.18	e-beam	22.68	3.92	0.084	10.5

der Stöchiometrie mit beiden Temperschritten dargestellt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Abscheidungsmethoden ist die Streuung der Werte. Auch hier zeigen die elektronenstrahlverdampften Proben einen gleichmäßigeren Anstieg nach dem Tempern, da sie bereits nach dem ersten Temperschritt eine thermische Stabilität erreicht haben. Darüber hinaus weisen die mittels elektronenstrahlverdampfen hergestellten Schichten einen vergleichbaren Wert für den Powerfaktor über den Bereich von $0,08 \leq x \leq 0,16$ auf, mit dem höchsten Wert von $PF = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mW/m/K}^2$ für $x = 0.13$ und dem niedrigsten Wert von $PF = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mW/m/K}^2$ für $x = 0.10$. Das Tempern der thermisch verdampften Proben zeigt im Allgemeinen deutlich höhere Werte für den Powerfaktor, aber auch eine größere Streuung im Bereich von $0,08 \leq x \leq 0,16$. Nach zwei Temperschritten zeigt sich ein Maximum von $PF = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mW/m/K}^2$ für $x = 0.11$ und ein Minimum von $PF = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mW/m/K}^2$ bei $x = 0.12$. Die Auswirkungen des Temperns der thermisch verdampften dünnen Schichten sind nicht so gleichmäßig wie die der elektronenstrahlverdampften Schichten und deuten auf eine geringere Stabilität in Gegenwart äußerer thermischer Einflüsse hin. Der signifikante Anstieg des Leistungsfaktors wird in diesem Fall hauptsächlich durch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beeinflusst, da sich der Seebeck-Koeffizient während der thermischen Behandlungen nur geringfügig ändert (Abbildung 4.14). Durch weitere Untersuchungen und Optimierungen der Methode der Zwei-Quellen-Elektronenstrahlverdampfung von dünnen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten könnte die Qualität der hergestellten Schichten vermutlich noch verbessert werden.

Für die in dieser Arbeit hergestellten elektronenstrahl-co-verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten konnten keine Messungen der Wärmeleitfähigkeit durchgeführt werden. Um die Qualität der Schichten dennoch abschätzen zu können, wurden daher Werte für die thermoelektrische Gütezahl zT anhand von Literaturwerten für die Wärmeleitfähigkeit berechnet und diese sind in Tabelle 4.6 angegeben. Für die

Tabelle 4.5: Vergleich der Korngrößen mit den ermittelten Powerfaktoren einiger hergestellter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten nach Ausheilung der Proben für 10 h at 210°C . Die Korngrößen wurden mit den Werten aus Tabelle 4.4 anhand der Scherrer-Gleichung mit einem Formfaktor von 0,9 berechnet.

Antimon-Konzentration in at%	Beschichtungsmethode	Korngröße in nm	Powerfaktor in $\text{mW}/\text{m}/\text{K}^2$
0.05	e-beam	106	1.1
0.10	e-beam	99	2.0
0.12	thermal	97	2.5
0.13	e-beam	95	2.2
0.17	e-beam	100	2.0
0.18	e-beam	97	2.2

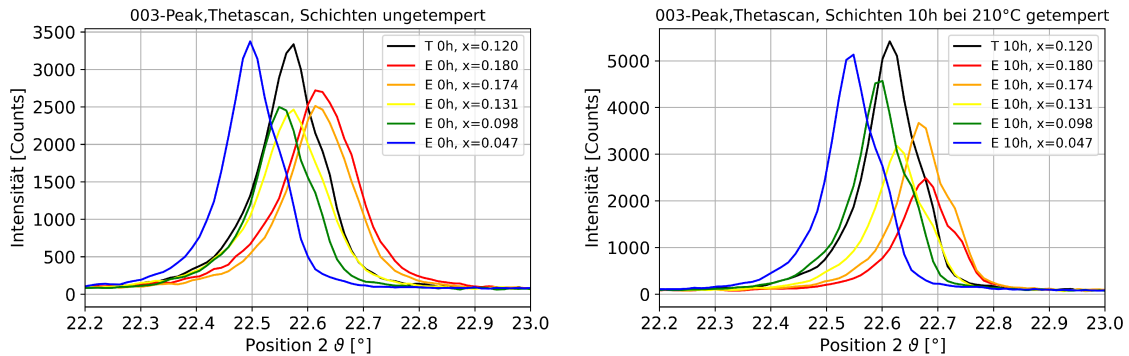


Abbildung 4.16: 2θ - θ -Scans der mit elektronenstrahl-co-verdampften und thermisch verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten (links) vor und (rechts) nach Temperung für 10 h bei 210°C . Die Verbreiterung der Peaks kommt durch die Verwendung der gesamten Cu-K- α -Strahlung ohne Trennung von Cu-K- α_1 und Cu-K- α_2 zustande.

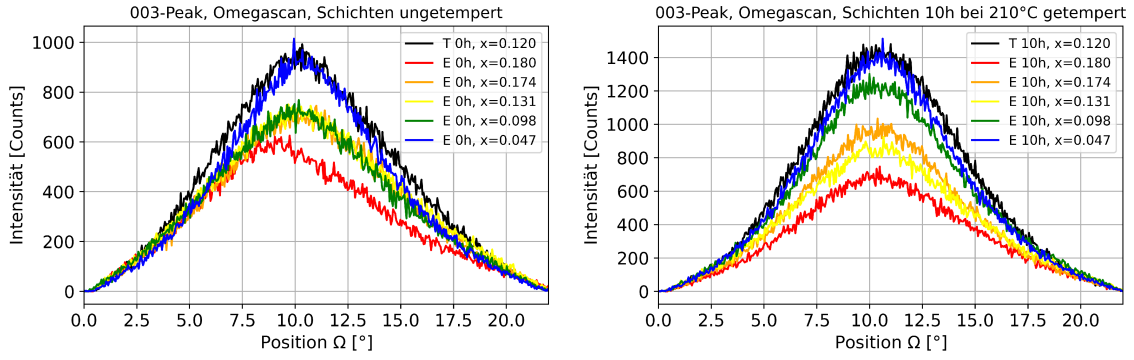


Abbildung 4.17: Ω -Scans der mit elektronenstrahl-co-verdampften und thermisch verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten (links) vor und (rechts) nach Temperung für 10 h bei 210°C .

Tabelle 4.6: Vergleich verschiedener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten unterschiedlicher Stöchiometrie. Alle Messwerte wurden bei einer Umgebungstemperatur von $T=300\text{ K}$ ermittelt. Die mit einem, bzw. zwei Sternen versehen Werte, sind aus [3] und [43, 54] entnommen und zur Abschätzung der thermoelektrischen Gütezahl zT für die hier hergestellten Schichten verwendet worden.

Material	α in $\mu\text{V K}^{-1}$	σ in $1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	λ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	PF in mW/m/K^2	zT
$\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ [3]	-92	180	2.3	1.5	0.20
$\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ [diese Arbeit]	-102	200	2.3*	2.1	0.28
$\text{Bi}_{87}\text{Sb}_{13}$ [43, 54]	-105	130	3.1	1.4	0.14
$\text{Bi}_{87}\text{Sb}_{13}$ [diese Arbeit]	-104	210	3.1**	1.4	0.21

Berechnung wurden jeweils Wärmeleitfähigkeiten von Schichten vergleichbarer Stöchiometrie gewählt. Für die abgeschiedenen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten mit $x = 0,131$ und $x = 0,148$ betragen die berechneten thermoelektrischen Gütezahlen $zT = 0,21$ bzw. $zT = 0,28$. Diese beiden Werte sind höher als die der ursprünglichen Schichten, was auf die deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Gerade deshalb müssen die so ermittelten Werte für zT jedoch kritisch gesehen werden. Wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, sind die elektrische Leitfähigkeit und der über die Elektronen getragene Teil der thermischen Leitfähigkeit über das Wiedemann-Franz-Gesetz (Gleichung 2.19) direkt voneinander abhängig. Demnach besteht die Möglichkeit, dass die reale Wärmeleitung der für diese Arbeit hergestellten Schichten höher ist als die der Literaturwerte und damit würde die reale thermoelektrische Gütezahl wahrscheinlich etwas geringer ausfallen.

Kapitel 5

Herstellung und Charakterisierung ternärer thermoelektrischer dünner Schichten

Aufgrund des Driftens der Beschichtungsrate beim Verdampfen mit einem konstanten Leistungseintrag über die Dauer einer Beschichtung, hat sich eine manuelle Regelung der einzelnen Raten als ungeeignet erwiesen. Hier bietet es sich an, einen Schwingquartzcontroller zur Steuerung der Einzelraten zu verwenden, welcher anhand der gemessenen Raten über eine PID-Regelung die Ströme der einzelnen Elektronenkanonen entsprechend automatisch anpasst und die Beschichtung so über den gesamten Prozess mit konstanten Raten stattfindet.

Anhand der in Kapitel 4 ausgewerteten elektronenstrahl-Co-verdampften Proben, welche sehr reproduzierbare Schichteigenschaften mit geringer Streuung aufwiesen, zeigen sich die Vorteile einer rechnergesteuerten Ratenregelung. Allerdings zeigte dieses komplexe Regelungssystem auch eine größere Fehleranfälligkeit und damit verbunden wiederholte Ausfälle der Anlage. Aus diesem Grund wurde entschieden, für die Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage ein geeignetes kompaktes aber möglichst einfaches Regelsystem auszuwählen und in den Aufbau zu integrieren. Hierfür wurde der Schichtdickencontroller SQC-310 der Firma Inficon [63] ausgewählt, welcher für die Messung von bis zu vier Schwingquarzen als auch die darauf basierende Ansteuerung der Elektronenkanonen für bis zu vier Quellen ausgelegt ist. Aufgrund des in Abschnitt 3.2.5 angesprochenen Übersprechens, wurde ein Konzept zur Lösung mit Hilfe von Kollimatorrohren entwickelt. Die ursprüngliche Kombination aus Quarzhalter und Kollimator erwies sich allerdings als nicht ausreichend stabil und führte zu unreproduzierbarem Verhalten. Auf Grundlage der Optimierungen in Kapitel 4 wurde entsprechend ein vollständig überarbeiteter Entwurf eines Schwingquartzhalters mit Kollimatorrohr entwickelt, dessen Umsetzung in Abschnitt 5.1.1 dargestellt wird. Das Übersprechen wurde nach Installation der Kollimatorrohre anhand von Einzelbeschichtungen und der Ratenmessung aller dreier Schwingquarze getestet und ausgewertet. Um das Übersprechen weiter zu reduzieren und in einen nicht mehr messbaren Bereich zu gelangen, wurde außerdem noch eine Trennwand zwischen den Materialtiegel eingepasst.

Das Schichtdickenverhältnis zwischen auf dem Quarz und auf dem Substrat abge-

schiedenen Materials muss für reproduzierbare Schichten über viele Beschichtungen konstant bleiben. Das kann durch einen sehr gleichmäßigen Materialabtrag aus dem Tiegel realisiert werden [12]. Hierfür bieten Elektronenkanonen im Allgemeinen die Möglichkeit ein Muster einzustellen, über welches der Strahl die Materialoberfläche abrastert (Wobbelfeld). Die Einstellung dieses Wobbelfeldes gestaltet sich jedoch häufig als sehr schwierig, da die Anlagenfenster bei Niederdruckverdampfungsverfahren von Metallen in Sekunden beschichtet sind und den Einblick in die Anlage verwehren. In Abschnitt 5.1.2 wird ein für diesen Zweck entworfenes beschichtungsstabiles Periskop vorgestellt, das zum einen durch Abschattung das Anlagenfenster vor Beschichtung bewahrt und zum anderen durch die Beschichtung optimal verspiegelt wird, so dass es die Sicht auf die Tiegel mit sehr gutem Kontrast ermöglicht. Hierdurch können die Wobbelfelder sehr genau eingestellt und während der laufenden Beschichtungen überprüft werden.

Zum Einstellen der gewünschten Stöchiometrie der abzuschiedenden Schicht muss diese über die Teilraten der simultan abgeschiedenen Einzelelemente eingestellt werden. Die hierfür verwendete Berechnung und die mit diesen Einstellungen hergestellten und per WDS analysierten Stöchiometrien der Schichten sind in Abschnitt 5.1.3 aufgeführt.

In Abschnitt 5.2 wird die Untersuchung erster hergestellte ternärer Schichten dargestellt. Hierfür wurden $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten sowohl auf Glas als auch auf Polyimid abgeschieden und sowohl der Seebeck-Koeffizient als auch die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Weiterhin wurden diese Schichten mehreren thermischen Behandlungen unterzogen um Effekte durch Ausheilung auf diese Parameter untersuchen zu können.

Ausserdem wurden auch Messungen der thermischen Leitfähigkeit an zwei $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten durchgeführt um die thermoelektrische Gütezahl zT dieser Schichten aus der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Anlage bewerten zu können (siehe Abschnitt 5.3).

5.1 Optimierung der Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage

5.1.1 Realisierung einer unabhängigen Ratenmessung und Steuerung

Die im Rahmen dieser Arbeit konzipierte Beschichtungsanlage soll es ermöglichen, drei Materialien zur gleichen Zeit mit unterschiedlichen Raten zu verdampfen. So ist die Möglichkeit gegeben, den Einfluss hergestellter Schichten verschiedenster Stöchiometrien komplexer Materialien untersuchen zu können. Dies ist besonders bei komplexen Materialien, wie der im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden BiSbTe-Legierung, von Vorteil. Bereits kleine Änderungen in der Zusammensetzung können die thermoelektrischen Eigenschaften solcher Legierung stark verändern.

Außer der Möglichkeit drei Elektronenstrahlquellen parallel mit unterschiedlichen Leistungen betreiben zu können, muss auch sichergestellt werden, dass die drei si-

Tabelle 5.1: Darstellung der gemessenen Beschichtungsraten aller verwendeten Sensoren beim Verdampfen aus jeweils einer einzelnen Quelle vor der Optimierung.

eingestellte Rate Bi in \AA s^{-1}	eingestellte Rate Sb in \AA s^{-1}	eingestellte Rate Te in \AA s^{-1}	gemessene Rate Bi in \AA s^{-1}	gemessene Rate Sb in \AA s^{-1}	gemessene Rate Te in \AA s^{-1}
2,35	-	-	2,35	2,70	3,15
-	2,50	-	1,08	2,50	2,40
-	-	2,18	7,08	10,0	2,18

multan erzeugten Verdampfungskeulen getrennt voneinander aufgezeichnet und geregelt werden können. Die Schwingquarze wurden im oberen Bereich des Rezipienten über den jeweiligen Tiegel angeordnet, da diese, wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, vorzugsweise eine vergleichbare Entfernung zum Tiegel haben sollten wie das Substrat.

Um die Ratenbestimmung der jeweiligen Verdampfungsmaterialien zu ermöglichen, musste zuerst sichergestellt sein, dass die Tiegel der zu beschichtenden Materialien einen gewissen Abstand zueinander einhalten, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, sodass eine bessere räumliche Trennung der Verdampfungskeulen möglich ist. Da diese sich jedoch über den gesamten Halbraum oberhalb der Verdampfungsquelle ausbreiten, kondensiert das verdampfte Material einer Quelle auf allen drei Schwingquarzen und somit ist keine getrennte Aufzeichnung der Raten möglich. Eine Untersuchung hierzu ist in Tabelle 5.1 dargestellt und zeigt deutlich, dass alle Schwingquarze vom verdampften Material jeder Quelle erfasst werden. Für den Versuch, wurde der Elektronenstrahl auf ein Target so eingestellt, dass eine konstante Verdampfungsrate aus diesem Tiegel austritt. Die anderen beiden Elektronenstrahlquellen wurden jeweils nicht in Betrieb genommen. Am Beispiel für Bismut wurde eine Rate von etwa $2,35 \text{\AA s}^{-1}$ eingestellt und die an den zwei übrigen Schwingquarzen detektierte Rate abgelesen. Man kann deutlich erkennen, dass beide übrigen Schwingquarze eine sogar leicht erhöhte Rate detektiert haben. Ähnlich verhält es sich auch bei den Tests der Verdampfungen aus den jeweils anderen Tiegel. Eine Messung der drei Einzelraten und somit auch die freie Einstellbarkeit der Stöchiometrie ist so nicht möglich.

Die hier gezeigten sehr großen Unterschiede sind zum einen auf die nicht exakt auf den jeweiligen Tiegel fokussierte Ausrichtung der Schwingquarze zurückzuführen. Zum anderen sind die Schwingquarze durch die Eingaben im Schwingquartzcontroller auch durch Dichte und z-Faktor (siehe Abschnitt 3.2.5) auf ihr jeweils zugeordnetes Element eingestellt und können dadurch von der tatsächlichen Rate stark abweichen. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Schwingquarze durch ihre Anbringung auf Höhe des Substrates und ihre lange Kühlwasserzuleitung leicht in Schwingung geraten und sensibel auf Frequenzen innerhalb der Anlage reagieren, bspw. durch die Vakuumpumpen. Diese Schwingungen führen ebenfalls zu größeren Ungenauigkeiten der Ratenmessungen, welche bei offener Anlage im Bereich um $\pm 1 \text{\AA s}^{-1}$ künstlich herbeigeführt werden konnten.



Abbildung 5.1: Auf dem linken Bild ist der Schwingquartzhalter zu sehen. Auf der unteren Seite in der Kreisrunden Mulde befindet sich die Oberfläche des Quarzes. An der Rückseite des Halters wurde ein zur Fixierung des Rohres benötigtes Werkstück befestigt. Die Zuleitungen dienen der Kühlung mittels Wasserdurchfluss. Auf dem rechten Bild sieht man das an den Schwingquartzhalter montierte Kollimatorrohr zur Selektierung der gewünschten Verdampfungskeule. Zur Fixierung der Ausrichtung des Quarzes dient eine Rohrschelle die fest verschraubt werden kann.

Um nur eine Verdampfungskeule auf den Schwingquartz gelangen zu lassen und die aus den jeweils anderen beiden Tiegeln verdampften Materialien abzuschirmen, wurden optimierte Kollimatorrohre konzipiert. Diese haben einen Innendurchmesser von 32 mm und besitzen eine effektive Länge (vor dem eingebauten Schwingquartz) von 25 cm.

Diese werden an den Schwingquartzhaltern montiert, wie in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Durch diese Rohre wird nur ein sehr kleiner Raumwinkel der Verdampfungskeule von den Schwingquarzen erfasst. Weiterhin müssen diese mit einer möglichst flexiblen aber feststellbaren Fixierung versehen werden um sie einerseits exakt auf die Verdampfungsquellen ausrichten zu können und anschließend zu fixieren.

Nach Ermittlung des Toolingfaktors und Eingabe des Wertes in den Schwingquartzmonitor kann, bedingt durch den geringen erfassten Raumwinkel, bereits eine kleine Dejustage der Kollimatorrohre zu einer enormen Abweichung der Schichtdickenbestimmung der Schwingquarze zu der auf dem Substrat aufgedampften Schichtdicke führen. Somit würde bei einer Co-Verdampfung folglich auch die voreingestellte Stöchiometrie der auf dem Substrat aufgetragenen Schicht verfälscht. Diese starre Fixierung reduziert ausserdem die Verfälschung der Ratenbestimmung durch mechanische Schwingungen auf einen nicht mehr messbaren Bereich.

Tabelle 5.2: Darstellung der gemessenen Beschichtungsraten aller verwendeten Sensoren beim Verdampfen aus jeweils einer einzelnen Quelle nach Installation von Rohren vor den Schwingquarzen zur Abschirmung der zur Messung dieses Schwingquarzes unerwünschten Verdampfungskeulen.

eingestellte Rate Bi in \AA s^{-1}	eingestellte Rate Sb in \AA s^{-1}	eingestellte Rate Te in \AA s^{-1}	gemessene Rate Bi in \AA s^{-1}	gemessene Rate Sb in \AA s^{-1}	gemessene Rate Te in \AA s^{-1}
25	-	-	25,0	0,03	0,05
-	25	-	0,02	25,0	0,06
-	-	25	0,04	0,02	25,0

Um die Effizienz der Abschirmung durch die vor den Schwinquarzen angebrachten Rohre zu verifizieren, wurde erneut jeweils eine konstante Verdampfung aus einem Tiegel mit Messung der Raten aller Schwingquarze durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Tabelle 5.2 dargestellt. Für diesen Versuch wurden die jeweiligen Verdampfungsraten bewusst eine Größenordnung höher eingestellt, um den Einfluss der Abschirmung deutlicher zu machen. Man kann erkennen, dass die noch auf die Schwingquarze gelangenden Raten der anderen Quellen zwar signifikant geringer sind als die der jeweils zugeordneten Quelle, aber ein Einfluss immer noch vorhanden ist. Jedoch hat die Installation der Rohre das Problem des Übersprechens deutlich reduziert. Da die exakte Einstellbarkeit der Stöchiometrie jedoch oberste Priorität bei der Konzeption dieser Anlage hat, muss sichergestellt werden, dass kein Übersprechen bei der Ratenmessung erfolgen kann.

Deshalb wurde zusätzlich ein Trennblech entworfen und im unteren Bereich der Anlage, zwischen den Materialtiegeln installiert. Dieses schattet die Rohre im unteren Bereich zusätzlich von den jeweils anderen Verdampfungskeulen ab und soll das Übersprechen so weiter reduzieren. Die Realisierung der getrennten Messung der drei Verdampfungskeulen durch das zwischen den Tiegeln positionierte Trennblech und die vor den Schwingquarzen angebrachten Rohre sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Die Rohre inklusive der Schwingquarze werden durch einen Justierlaser präzise auf die Mitte der ihnen jeweils zugeordneten Materialtiegel ausgerichtet. So können die Schwingquarze die ihnen zugeordnete Beschichtungsrate präzise messen, sind aber vor den Verdampfungskeulen der jeweils anderen beiden Tiegeln geschützt. In einem weiteren Test konnte für Raten von jeweils 40\AA s^{-1} pro Quelle keine Verdampfungsraten mit den jeweils anderen Schwingquarzen detektiert werden. Somit wurde das Ziel, während der Ratenmessung weniger als 1% Übersprechen zu erhalten, sogar übertroffen.

5.1.2 Optimierung des Materialabtrags im Tiegel

Bei der Schichtabscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfen spielt die Form in der der Elektronenstrahl über das Targetmaterial geführt wird eine entscheidende

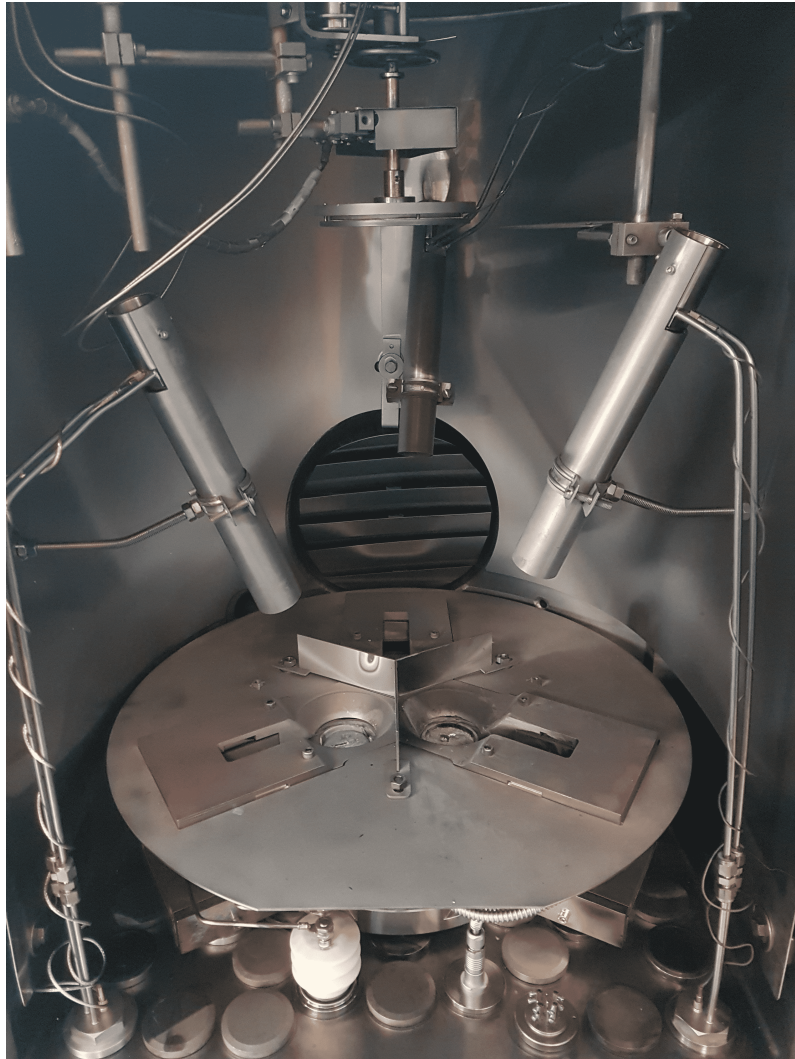


Abbildung 5.2: Blick in den Rezipienten der Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage. Vor den Schwingquarzen wurden Kollimatorrohre angebracht um sicherzustellen, dass kein Übersprechen der Verdampfungskeulen der drei zu verdampfenden Materialien stattfindet. Die Rohre wurden mit Hilfe eines Justierlasers exakt auf den Mittelpunkt der Materialtiegel ausgerichtet und sorgen durch die Abschirmung der jeweils anderen beiden Verdampfungskeulen für eine verlässliche Ratenbestimmung. Außerdem wurde zwischen den drei Materialtiegeln ein Trennblech eingepasst um die Verdampfungskeulen im unteren Bereich abzuschatten.



Abbildung 5.3: Entworfenes beschichtungsfestes Periskop, das die Beobachtung des Elektronenstrahlrasters während der Beschichtung ermöglicht. Es verhindert die normalerweise in kürzester Zeit auftretende Verspiegelung des Sichtfensters und richtet den Blick auf die Targetflächen. Durch die Beschichtung wird die Oberfläche der Umlenkscheiben automatisch stark verspiegelt, so dass ein hoher Bildkontrast entsteht.

Rolle für ein konstantes und reproduzierbares Ergebnis über viele Beschichtungen. Außerdem sublimieren zwei der drei verwendeten Materialien, Antimon und Tellur, schon bei sehr geringen Energien des Elektronenstrahls mit hoher Rate. Hierzu sollte der Wärmeeintrag des Elektronenstrahls, welcher das Targetmaterial in die Gasphase überführt, sehr homogen über die Targetoberfläche verteilt sein. Bei einem zu klein eingestellten Rasterfeld besteht die Gefahr, dass das Material sehr fokussiert abgetragen wird und eine Mulde entsteht, welche die Verdampfungscharakteristik durch Abschattung entscheidend ändert und somit das voreingestellte Tooling (siehe Abschnitt 3.2.5) der Schwingquarze nicht mehr zutrifft (bspw. Schornsteineffekt [12]). Dadurch verändert sich die reale Verdampfungsrate der Schichtkondensation auf dem Substrat und somit entstehen Abweichungen von der gewünschten Materialzusammensetzung und Schichtdicke, was wiederum einen negativen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben kann.

Zum Einstellen der drei Elektronenstrahlraster (auch Wobbelfelder genannt) ist es von großem Vorteil einen Einblick in die Anlage zu haben, da es sehr schwierig ist sich dabei nur auf die durch die Schwingquarze angezeigten Raten zu verlassen. Bei

einem Niederdruckverdampfungsprozess wie diesem, wird typischerweise der gesamte Halbraum über der Verdampfungsquelle beschichtet und somit auch nach kurzer Beschichtungsdauer die Fenster, welche Einblick in die Anlage gewähren.

Um dies zu vermeiden, wurde eine Konstruktion (siehe Abbildung 5.3) angefertigt, welche zwei Glasscheiben im Inneren des Rezipienten so vor dem Anlagenfenster positioniert, dass einerseits der Materialdampf vom Sichtfenster abgeschattet wird und andererseits, ähnlich wie in einem Periskop, einen Blick in den Rezipienten zu ermöglichen. Durch das Verdampfen mit den in der Anlage verwendeten Metallen, werden die zwei Glasscheiben während der Beschichtungen nach wenigen Sekunden spiegelnd und man kann die Prozesse im Inneren verfolgen. Weiterhin kann durch die Fenstervorrichtung auch bei laufender Beschichtung kontrolliert werden ob der Materialabtrag wie gewünscht verläuft oder ob eine erneute Justage der Wobbelfelder notwendig ist.

Die Einstellung des Rastermusters muss für jede Elektronenstrahlquelle separat durchgeführt werden. Hierbei werden die Positionen der Tiegelränder für die X- und Y-Ablenkung ausgewählt und somit die Maximalauslenkungen für den Elektronenstrahl definiert. Weitergehend können diverse Funktionen, bspw. Kreise oder Spiralen, zum gleichmäßigen Abrastern der Materialoberfläche eingestellt werden. Mit Hilfe von Titan-Scheiben, welche im Rahmen dieser Arbeit auf die Tiegel gelegt wurden, konnte das Elektronenstrahlrastermuster so eingestellt werden, dass eine gleichmäßige Hitzeverteilung auf dem gesamten Bereich des Tiegels erzielt wird. Vom Elektronenstrahl seltener erfasste Bereiche können zudem mit einer Gewichtungsfunktion zusätzlich angesprochen werden um den Abtrag noch gleichmäßiger einzustellen.

5.1.3 Rateneinstellung

Um Schichten in der gewünschten Stöchiometrie abscheiden zu können, müssen die Anteile der Einzelelemente exakt eingestellt werden. Allerdings können diese nicht über den Schwingquarzcontroller direkt eingegeben werden, sondern müssen anhand von Beschichtungsraten passend gewählt und eingetragen werden. Zur Abscheidung einer beliebigen ternären Schicht $X_xY_yZ_z$, müssen entsprechend x at% des Elements X, y at% des Elements Y und z at% des Elements Z im Volumen der hergestellten Schichten enthalten sein. Mit Hilfe der molaren Massen der Elemente, können die jeweiligen Atomprozentanteile (at%) für jedes im Materialgemisch vorhandene Element in Massenprozentanteile (wt%) umgerechnet werden, gemäß

$$wt\%_X = \frac{at\%_X \cdot M_X}{at\%_X \cdot M_X + at\%_Y \cdot M_Y + at\%_Z \cdot M_Z} \quad (5.1)$$

Hier beschreiben M_X , M_Y und M_Z die molaren Massen der jeweiligen Elemente und $at\%_X$, $at\%_Y$ und $at\%_Z$ die entsprechenden Atomprozentanteile, bzw. $wt\%_X$ die gesuchten Massenprozentanteile des Elements X. Diese Gleichung kann für jedes der drei Elemente entsprechend errechnet werden. Da eine Beschichtungsrate jedoch nicht allein die Masse der Materialien beschreibt, sondern das Volumen des pro Zeit aufgetragenen

Tabelle 5.3: Beispielhafte Ermittlung der Teilraten einer Dreifach-Beschichtung von $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten. Als Gesamtrate wurde $r_{ges}=11 \text{ \AA s}^{-1}$ angesetzt. Die so ermittelten Teilraten werden für die jeweiligen Elemente zur Beschichtung verwendet. Werte für das molare Volumen der Elemente wurden aus [39] entnommen.

Element	Atomprozent in at%	V_m in cm^3	Gewichtsprozent in wt%	Ratenanteil r%	Rate r in \AA s^{-1}
Bi	10	21,31	15,6	10,7	1,2
Sb	30	18,19	27,3	27,5	3,0
Te	60	20,46	57,1	61,8	6,8

Materials, muss zusätzlich zur molaren Masse auch die Dichte ρ der jeweiligen Elemente berücksichtigt werden. Deshalb wird zur Berechnung der Ratenanteile $r\%_{X,Y,Z}$ statt der molaren Masse M das molare Volumen $V_m = M/\rho$ verwendet:

$$r\%_X = \frac{at\%_X \cdot V_{mX}}{at\%_X \cdot V_{mX} + at\%_Y \cdot V_{mY} + at\%_Z \cdot V_{mZ}} \quad (5.2)$$

Diese Ratenanteile werden entsprechend des herzustellenden Materials berechnet und anschließend mit der zur Abscheidung gewünschten Gesamtrate R verrechnet. Diese Teilratenbestimmung ist in Tabelle 5.3 am Beispiel der Abscheidung von $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ dargestellt. Hierfür müssen entsprechend 10 at% Bismut, 30 at% Antimon und 60 at% Tellur im Volumen der hergestellten Schichten enthalten sein. Mit den in Tabelle 5.3 errechneten Werten für die Teilraten zur Zielstöchiometrie $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ wurden erste Schichten hergestellt und Stöchiometrisch mit Hilfe des WDS (Abschnitt 4.1.4) untersucht. So konnten in zwei getrennten Testreihen mehrere Schichten mit reproduzierbar ähnlicher Stöchiometrie hergestellt werden, wie in Tabelle 5.4 zu sehen ist. Die ersten Schichten wurden hierbei auf gereinigten Glassubstraten abgeschieden und haben die gewünschte Zielstöchiometrie relativ genau erzielen können. Auch ist die Reproduzierbarkeit dieser Beschichtungen in einer gewissen Fehlertoleranz gegeben. Aufgrund eines leeren Tiegels wurde nach dieser Reihe Material aufgefüllt und die Toolingfaktoren der drei Schwingquarze neu bestimmt. Anschließend wurden eine weitere Reihe mit den gleichen Einstellungen auf Polyimidschichten abgeschieden. Die Ergebnisse der in dieser Probenreihe gemessenen Stöchiometrien sind vergleichbar mit denen der ersten Probenreihe, was für eine gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens spricht. Man könnte die Teilraten der Einzelemente nach einer ersten Testschicht entsprechend der gemessenen Abweichungen anpassen um der Zielstöchiometrie näher zu kommen. Jedoch ist die hier erlangte Genauigkeit mit einer Abweichung $\leq 7\%$ bereits sehr gut. Die Reproduzierbarkeit der Stöchiometrien innerhalb der jeweiligen Probenreihen ist jedoch mit einer Toleranz von $\leq 2\%$ als sehr gut zu bezeichnen.

Tabelle 5.4: Mittels WDS gemessene Stöchiometrien der anhand der Berechnung der Teilraten in Tabelle 5.3 hergestellten Proben. Die Abweichung der hergestellten Stöchiometrie zur errechneten Stöchiometrie liegt unter 7%. Die Reproduzierbarkeit Stöchiometrie innerhalb der hergestellten Probenreihen liegt in beiden Fällen unter 2%.

Schichtdicke in nm	Substrat	Anteil Bi in at%	Anteil Sb in at%	Anteil Te in at%
588	Glas	9,54	28,99	61,47
402	Glas	9,46	28,96	61,57
283	Glas	9,35	29,81	60,84
504	Polyimid	9,56	29,22	61,22
263	Polyimid	9,19	29,02	61,79
380	Polyimid	9,45	29,48	61,07
492	Polyimid	9,13	29,88	60,98

5.2 Herstellung dünner BiSbTe-Schichten

Für die im Leibniz-IPHT Jena hergestellten Thermosensoren werden standardmäßig Thermopaare aus Bismutantimonit(n-leitend) und Antimon(p-leitend) verwendet. Das breite Anwendungsspektrum der in Serienfertigung hergestellten Sensoren zeigt, insbesondere auch durch die Qualifikation für Weltraumprojekte, wie effizient diese Paarung ist. Wie in Tabelle 5.5 allerdings zu sehen ist, bietet gerade der p-leitenden Teil der Thermopaare Raum für Verbesserungen. Die Sensitivität der Sensoren könnte durch die Wahl eines Materials mit deutlich höheren Gütezahlen zT erheblich gesteigert werden. Beispielsweise das binäre Sb_2Te_3 weist im Vergleich zu reinen Sb-Schichten eine wesentlich geringere Wärmeleitung auf. Dadurch bleibt der für den Seebeck-Effekt benötigte Temperaturgradient länger erhalten, was im Sensorverbund einen enormen Vorteil liefert. Weiterhin ist der Seebeck-Koeffizient von Sb_2Te_3 mit $171 \mu\text{V K}^{-1}$ um mehr als ein vierfaches größer und damit liegt entsprechend auch die Leistungszahl zT mit 0,56 um mehr als eine Größenordnung über der Leistungszahl von reinen Sb-Schichten mit einem zT von 0,05.

Zieht man außerdem die deutlich komplexeren ternären Systeme in Betracht so zeigt sich hier ein noch größeres Potential für p-leitende Thermoelektrika. Die Wärmeleitung der in Tabelle 5.5 gezeigten ternären Materialien ist im Vergleich zu Sb_2Te_3 noch einmal um etwa 27% geringer. Außerdem zeigen einige der ternären Materialien einen nochmals höheren Seebeck-Koeffizienten. Die thermoelektrische Leistungszahl zT hängt stark von der Stöchiometrie des Materialgemisches ab, wie hier am Beispiel der drei ausgewählten Thermoelektrika sehr deutlich wird. Die Leistungszahl zT einer $\text{Bi}_{12}\text{Sb}_{48}\text{Te}_{25}$ -Schicht ist mit 0,03 kleiner als die von reinen Sb-Schichten mit einem zT von 0,05. Bei der $\text{Bi}_{14}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{60}$ ist zT mit 0,28 bereits deutlich größer und bei einer Stöchiometrie von $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ kann die Leistungszahl zT sogar Werte von bis zu 0,75 erreichen, was wiederum noch einmal deutlich über der bereits sehr hohen Leistungszahl von Sb_2Te_3 von 0,56 liegt.

Tabelle 5.5: Thermoelektrische Eigenschaften von Schichten verschiedener p-typ Materialien. Die Werte für die Sb-Schicht wurden am Leibniz-IPHT gemessen.

Material	α in $\mu\text{V K}^{-1}$	σ in $1 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	λ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	PF in mW/m/K^2	zT bei 300 K
Sb[IPHT]	40	1440	13,0	2,3	0,05
Sb_2Te_3 [1]	171	96	1,5	2,8	0,56
$\text{Bi}_{12}\text{Sb}_{48}\text{Te}_{25}$ [7]	316	0,1	1,1	0,01	0,03
$\text{Bi}_{14}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{60}$ [8]	135	56	1,1	1,02	0,28
$\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ [9]	225	60	1,1	3	0,75

Neben den sehr guten thermoelektrischen Eigenschaften ternärer Materialgemische auf Basis von Bismut, Antimon und Tellur, liegt ein weiterer Vorteil der Verfügbarkeit dieser Dreifach-Elektronenstrahl-Anlage darin, dass alle gewünschten Stöchiometrien von ternärem BiSbTe, sowie auch die sehr vielversprechenden binären Thermoelektrika BiSb, SbTe und BiTe abgeschieden und untersucht werden können. Für ebene Herstellung dieser Schichten sind keinerlei Umbauten der Anlage erforderlich. Um die Anlage in Betrieb zu nehmen müssen die Toolingfaktoren der drei Schwingquarze zur Ratenaufzeichnung bestimmt werden, dieses Vorgehen ist im Detail in Abschnitt 3.2.5 beschrieben. Anschließend wird im Steuergerät der Beschichtungsanlage ein Rezept zur Schichtabscheidung mit den gewünschten Beschichtungsdaten der Einzelelemente erstellt. Danach ist eine Testbeschichtung von Vorteil, um eventuell auftretende kleinere Abweichungen in der Stöchiometrie ausschließen, bzw. im Anschluss anpassen zu können.

5.2.1 Einfluss von Schichtdicke und Substrat auf die thermoelektrischen Eigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses von Schichtdicken und Substrateigenschaften auf dünne $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten wurden diese einerseits auf gereinigten Glassubstraten ohne weitere Behandlung als auch auf Glassubstraten mit zusätzlich aufgebrachteter Polyimid-Haftschrift hergestellt (siehe Tabelle 5.4). Die hier verwendeten Glassubstrate aus BOROFLOAT[®]33 der Firma Schott AG [64] haben eine Dicke von $(0,70 \pm 0,05)$ mm und einen Durchmesser von $(100,0 \pm 1,0)$ mm. Diese werden für 1 min in einem Aceton-Ultraschallbad gereinigt und im Anschluss mit Isopropanol und Reinstwasser gespült. Nach einer Aufheizphase um das Wasser zu entfernen, können die Glassubstrate bei Bedarf verwendet oder anschließend mit Polyimid beschichtet werden. Für die hier verwendete Haftschrift wird eine 5%ige Polyimid-Lösung aufgebracht, geschleudert und anschließend eine Langzeittemperung für 15,5 h bei 210 °C durchgeführt. Die so hergestellte organische Polyimid-Haftschrift hat eine Schichtdicke von etwa 80 nm und wird anschließend noch einmal für 15,5 h bei 310 °C ausgeheizt um eine Veränderung der Polyimid-Schicht durch die thermischen Behandlungen der Schichten ausschließen zu können.

Auf diese Substrate wurden anschließend $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten mit Dicken im Be-

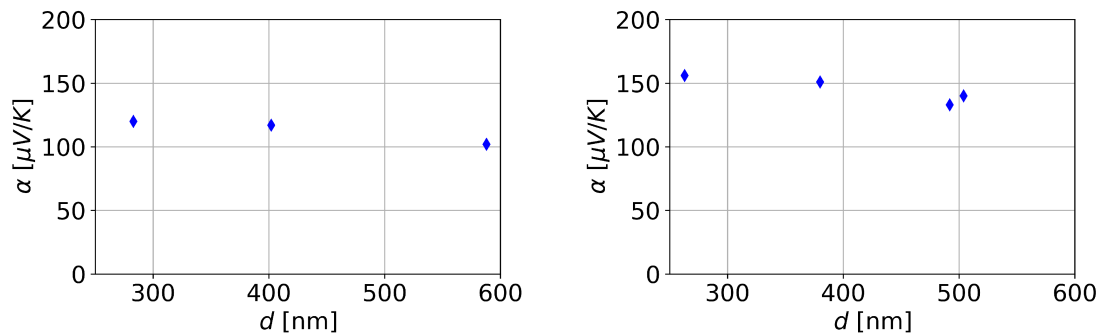


Abbildung 5.4: Darstellung der Messwerte des Seebeck-Koeffizienten α der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke, abgeschieden auf Glassubstraten (links) bzw. auf Polyimid-Schichten (rechts).

reich von 250 nm bis 600 nm aufgedampft und untersucht.

Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten

Der Einfluss der Schichtdicke auf den Seebeck-Koeffizienten der hergestellten $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten ist in Abbildung 5.4 sowohl für Schichten auf Glassubstraten, als auch auf Polyimid dargestellt. Bei den Schichten auf BF33-Glassubstraten ist ein leicht fallender Trend des Seebeck-Koeffizienten zu höheren Schichtdicken hin zu erkennen. Während dieser bei einer Schichtdicke von 280 nm ca. $\alpha=120 \mu\text{V K}^{-1}$ beträgt, ist der Seebeck-Koeffizient bei 590 nm mit $\alpha=102 \mu\text{V K}^{-1}$ deutlich geringer. Bezogen auf den Ausgangswert ist das ein relativer Abfall von ca.15 %.

$\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten, welche auf Polyimid-Haftsichten abgeschieden wurden weisen Seebeck-Koeffizienten auf, welche etwa 30 % höher sind als bei vergleichbaren Schichten auf reinen Glassubstraten. Bei einer Schichtdicke von 260 nm beträgt der Seebeck Koeffizient einer auf Polyimid abgeschiedenen Schicht $\alpha=156 \mu\text{V K}^{-1}$ während der Seebeck-Koeffizient bei einer vergleichbaren Schichtdicke von 280 nm mit $\alpha=120 \mu\text{V K}^{-1}$ deutlich geringer ausfällt. Sowohl das Polyimid als auch die Glassubstrate sind amorph und somit können die unterschiedlichen Eigenschaften nicht durch unterschiedliche Gitteranpassungseffekte vom Substrat in die darüber aufwachsende Schicht erklärt werden.

Auch bei den auf Polyimid aufgetragenen $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten ist für den Seebeck-Koeffizienten eine leicht fallende Tendenz zu höheren Schichtdicken zu erkennen mit etwa $\alpha=156 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 260 nm Schichtdicke hin zu etwa $\alpha=133 \mu\text{V K}^{-1}$ bei ca. 490 nm Schichtdicke, was einen relativen Abfall von etwa 17 % entspricht.

Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit

Mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Vier-Spitzen-Messverfahrens wurden auch die elektrischen Leitfähigkeiten der zuvor diskutierten $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten ermittelt. Diese sind in Abhängigkeit von der Schichtdicke in Abbildung 5.5 darge-

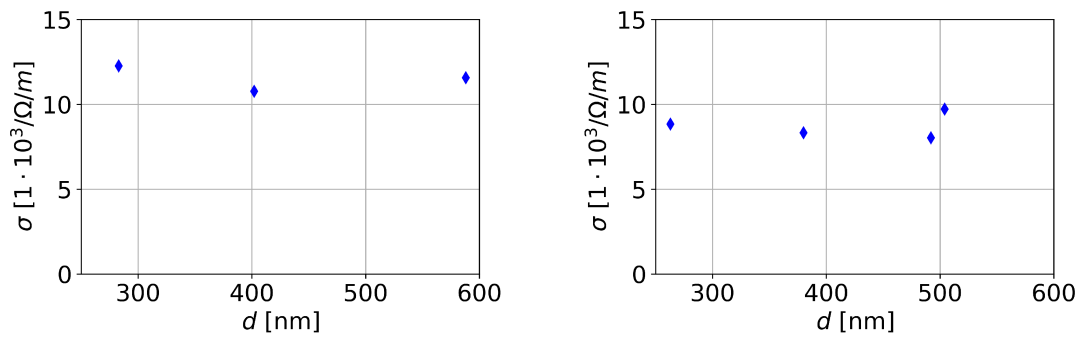


Abbildung 5.5: Darstellung der Messwerte für die elektrische Leitfähigkeit σ der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke, abgeschieden auf Glassubstraten (links) bzw. auf Polyimid-Schichten (rechts).

stellt, sowohl für die Schichten auf Glassubstraten, als auch für jene auf Polyimid.

Die elektrische Leitfähigkeit der auf den Glassubstraten aufgebracht dünnen $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten befindet sich in einem vergleichbaren Bereich von $11 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ bis $12 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, was innerhalb der für diese Messung bestimmten Fehlertoleranz von 10 % liegt.

Bei den auf Polyimid abgeschiedenen $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten ist eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit zu erkennen, was wiederum für einen deutlichen Einfluss der Haftschrift auf die thermoelektrischen Parameter der darüber aufgebracht Schichten schließen lässt. Die hier ermittelten Werte liegen Bereich von $8 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ bis $10 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. Für die Schichten auf beiden verwendeten Substraten ist kein Trend mit der Zu- oder Abnahme der Schichtdicke erkennbar.

Im Vergleich zu den aus der Literatur entnommenen elektrischen Leitfähigkeiten in Tabelle 5.5 sind die hier ermittelten Werte mit $8 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ bis $12 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ um mehr als 80 % geringer als von Schichten vergleichbarer Stöchiometrie. Diese Schichten bieten demnach noch viel Raum für Optimierungen.

Einfluss auf den thermoelektrischen Powerfaktor

Der aus dem Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit gemäß Gleichung 2.4 ermittelte thermoelektrische Powerfaktor für die dünnen $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten auf Glas (links) und Polyimid (rechts) ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Schichten auf den Glassubstraten weisen einen fallenden Trend zu größeren Schichtdicken auf, wobei die dünnste Schicht mit einer Dicke von 280 nm einen Powerfaktor von $0,18 \text{ W/m/K}^2$ erreicht. Für eine Schichtdicke von 590 nm beträgt der Powerfaktor

nur ca.

$0,12 \text{ W/m/K}^2$.

Bei den dünnen $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten auf Polyimid ist ebenfalls ein fallender Trend zu höheren Schichtdicken erkennbar. Während ein Powerfaktor von etwa $0,22 \text{ W/m/K}^2$ bei einer Schichtdicke von 380 nm ermittelt wurde, beträgt er bei

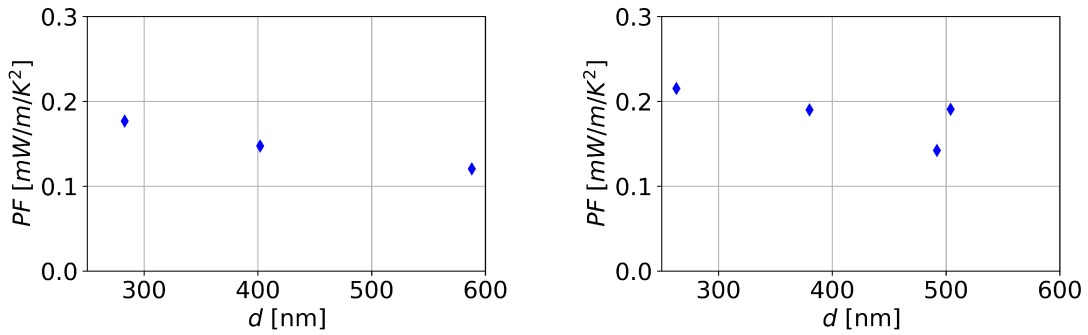


Abbildung 5.6: Darstellung des errechneten thermoelektrischen Powerfaktors PF der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke, abgeschieden auf Glassubstraten (links) bzw. auf Polyimid-Schichten (rechts).

einer Schichtdicke von 490 nm etwa $0,14 \text{ W/m/K}^2$. Bei der Probe mit Schichtdicke von 504 nm beträgt der Powerfaktor jedoch $0,19 \text{ W/m/K}^2$.

Verglichen mit den auf Glas abgeschiedenen Schichten konnte durch den Einsatz einer Polyimid-Haftschrift jedoch bereits eine Steigerung des Powerfaktors um mehr als ca. 25 % erreicht werden. Im Vergleich zu den in Tabelle 5.5 vorgestellten Literaturwerten für Schichten dieser Stöchiometrie mit einem Powerfaktor von ca. 3 mW/mK^2 , ist der thermoelektrische Powerfaktor der mittels Dreifach-Elektronenstahlverdampfung hergestellten Schichten mit dem Maximalwert von $0,22 \text{ mW/mK}^2$ jedoch sehr niedrig. In Abbildung 5.7 sind REM-Aufnahmen von kalten Brüchen zweier $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten zu sehen. Das obere Bild zeigt die auf Glas abgeschiedene Schicht mit der Dicke von 588 nm, das untere Bild eine auf Polyimid abgeschiedene Schicht mit einer Dicke von 504 nm. Es erweckt den Anschein, als würde die auf Polyimid aufgetragene Schicht kristalliner aufwachsen als die Schicht auf Glas. Dies könnte ein Grund für den deutlich höheren Powerfaktor der auf Polyimid aufgetragenen Schicht sein. Um diese Vermutung bestärken zu können, sollten diese Proben jedoch ebenfalls per XRD untersucht werden.

5.2.2 Einfluss thermischer Nachbehandlung auf die thermoelektrischen Eigenschaften

Eine etablierte Methode zur Verbesserung der thermoelektrischen Parameter dünner Schichten ist die thermische Nachbehandlung, welche durchgeführt wird um eventuell vorhandene Kristallfehler in der Schicht auszuheilen. Die Länge der thermischen Nachbehandlungen wurde auf 14 h festgelegt, um bei den gewählten Temperaturen im Bereich von 200°C bis 300°C von einer thermischen Stabilität der Schichten für die jeweiligen Temperaturen ausgehen zu können.

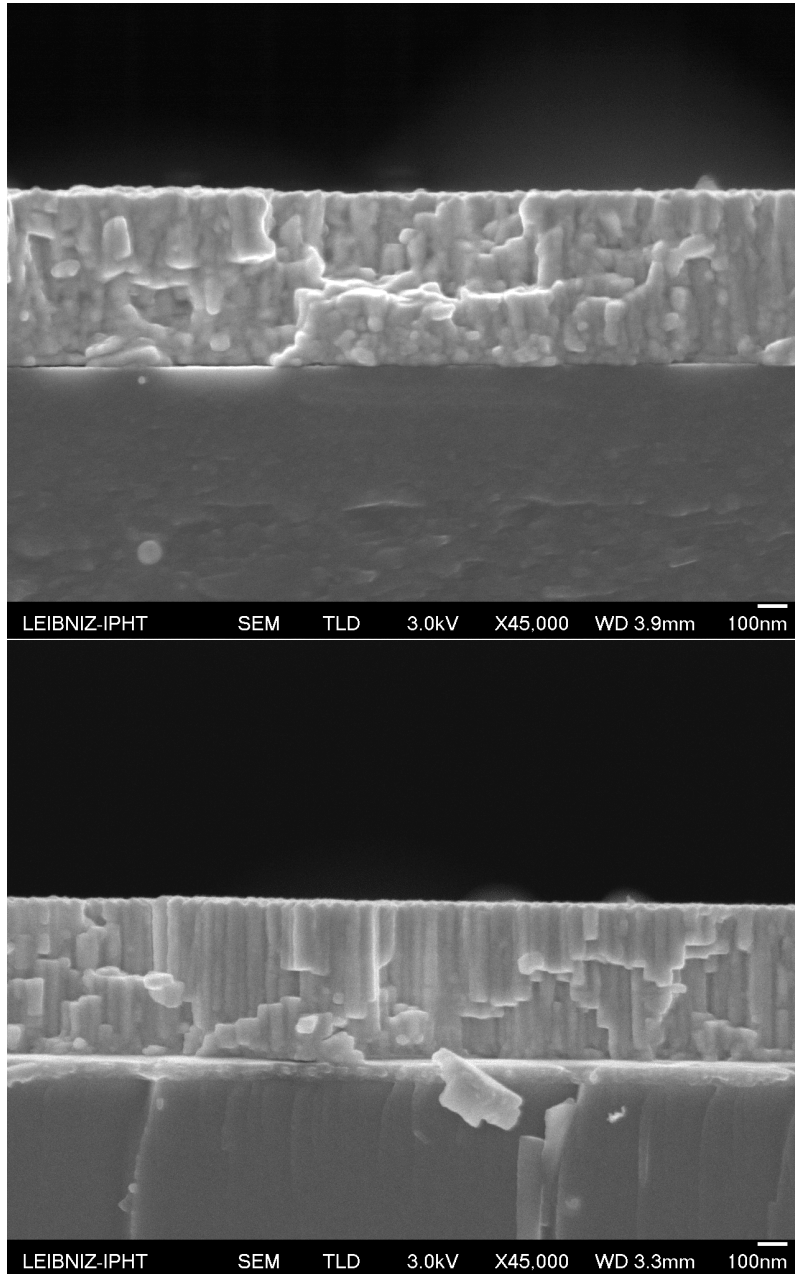


Abbildung 5.7: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten auf Glassubstrat (oben) bzw. auf Polyimid-Schicht (unten). Zu sehen ist ein kalter Bruch der jeweiligen Schicht.

Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten

Der Einfluss thermischer Nachbehandlungen der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten auf den Seebeck-Koeffizienten ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die auf Glassubstrate aufgebrachten Schichten weisen bereits nach der ersten thermischen Behandlung bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h eine deutliche Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten auf. Für eine Schichtdicke von 400 nm erhöht sich der Seebeck-Koeffizient von etwa $117\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ auf etwa $233\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$, was einem enormen Anstieg von etwa 100 % entspricht. Bei der Schichtdicke von 590 nm erhöht sich der Seebeck-Koeffizient um etwa 93 %, nach dem ersten Temperschritt ist eine fallende Tendenz zu höheren Schichtdicken hin ersichtlich. Nach der zweiten thermischen Behandlung der Schichten bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h zeigt sich hingegen eine steigende Tendenz zu höheren Schichtdicken, da der Seebeck-Koeffizient der 580 nm dicken Schicht sich noch einmal um ca. 40 % erhöht, während bei den kleineren Schichtdicken nur geringe Verbesserungen zu verzeichnen sind. Ein weiterer Temperschritt bei $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h zeigt ebenfalls nur sehr geringe Änderungen, was die Vermutung nahelegt, dass das Material hier weitgehend ausgeheilt ist.

Auch bei den auf Polyimid abgeschiedenen Schichten ist nach der thermischen Behandlung bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h ein deutlicher Anstieg des Seebeck-Koeffizienten zu erkennen, für eine $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schicht mit einer Dicke von 380 nm beträgt dieser etwa 66 %. Bei einer Schichtdicke von 504 nm ist der Anstieg durch Ausheilung geringer als bei den dünneren Schichten, wie auch bei den auf Glas abgeschiedenen Schichten. Nach einer weiteren thermischen Behandlung bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h ist ein weiterer deutlicher Anstieg des Seebeck-Koeffizienten von $216\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ auf $271\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ für eine Schichtdicke von 504 nm zu verzeichnen, wodurch in diesem Stadium auch für die Schichten auf Polyimid eine steigende Tendenz zu höheren Schichtdicken zu sehen ist. Eine weitere thermische Behandlung bei $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h zeigt keine signifikanten Änderungen des Seebeck-Koeffizienten. Allerdings wurde bei einer zusätzlichen Temperung bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h bei den Schichten mit der höchsten und niedrigsten Schichtdicke wiederum ein leichter Abfall des Seebeck-Koeffizienten gemessen, bei den übrigen Schichten waren Änderungen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht messbar.

Auffällig ist, dass die auf Glas und Polyimid aufgedampften $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten ab einer thermischen Behandlung bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h vergleichbare Seebeck-Koeffizienten aufweisen. Demzufolge scheinen sich die Auswirkungen des Substrates auf den Seebeck-Koeffizienten der Schicht nach Ausheilung des Kristallgitters zu reduzieren.

Verglichen mit den Literaturwerten aus Tabelle 5.5 ist der Seebeck-Koeffizient der dreifach-co-elektronenstrahlverdampften $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten nach anschließender Ausheilung bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h in einem vergleichbaren Bereich.

Einfluss thermischer Nachbehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit

Der Einfluss thermischer Nachbehandlungen auf die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten ist in Abbildung 5.9 sowohl für die Abscheidung auf Glas (oben) als auch auf Polyimid (unten) in Abhängigkeit von der Schichtdicke

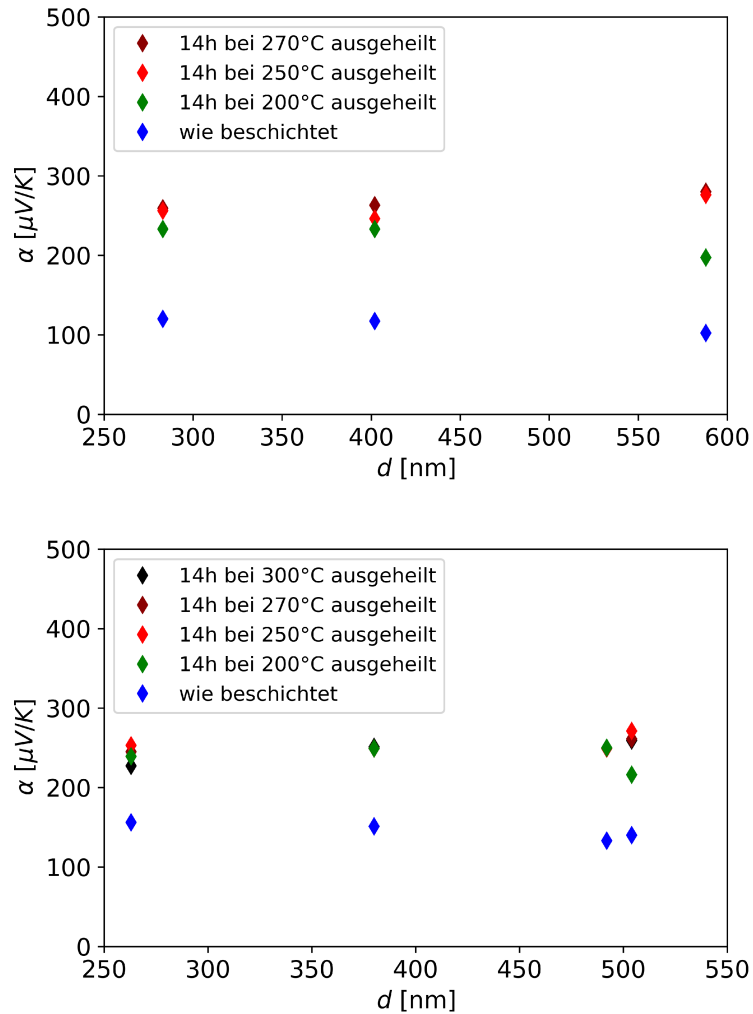


Abbildung 5.8: Darstellung der Messwerte des Seebeck-Koeffizienten α der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten auf Glassubstraten (oben) bzw. auf Polyimid-Schichten (unten) in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke. Weiterhin sind die Auswirkungen von Ausheilsschritten auf den Seebeck-Koeffizienten dargestellt.

dargestellt. Die Schichten auf Glas zeigen nur geringe Verbesserungen der elektrischen Leitfähigkeit nach der ersten thermischen Behandlung bei 200 °C für 14 h. Nach einer weiteren thermischen Behandlung bei 250 °C für 14 h ist ein deutlicher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit für alle untersuchten Schichten zu sehen. Weiterhin ist eine fallende Tendenz zu höheren Schichtdicken hin zu erkennen. Mit einer thermischen Behandlung bei 270 °C für 14 h ist jedoch eine steigende Tendenz zu hohen Schichtdicken zu erkennen (Abbildung 5.9). Bei der Probe mit 400 nm Schichtdicke war nach dieser Temperung keine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten.

Bei den auf Polyimid abgeschiedenen $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten zeigt die erste thermische Behandlung bei 200 °C für 14 h einen stärkeren Anstieg in der elektrischen Leitfähigkeit als bei den Schichten auf Glas. Weiterhin ist eine steigende Tendenz zu höherer Schichtdicke zu erkennen, mit Ausnahme der Probe mit der höchsten Schichtdicke von 504 nm, bei welcher sich die elektrische Leitfähigkeit nach dem ersten Temperschnitt nicht geändert hat. Das ist insbesondere durch den Vergleich mit der Probe sehr ähnlicher Schichtdicke von 492 nm interessant, da deren elektrische Leitfähigkeit mit gleicher Behandlung um etwa 165 % gestiegen ist. Nach dem zweiten Temperschnitt bei 250 °C für 14 h zeigen alle Schichten einen enormen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Der größte Anstieg mit ca. 138 % ist bei einer Schichtdicke von 380 nm zu sehen. Auch hier fällt auf, dass bei der Schichtdicke von 504 nm die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zur ähnlichen Schichtdicke von 492 nm deutlich geringer ausfällt. Nach einer weiteren thermischen Behandlung der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten bei 270 °C für 14 h ist für Proben mit Schichtdicken über 300 nm ein weiterer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen. Nach einer weiteren Temperung bei 300 °C für 14 h ist für alle hergestellten Proben ein Abfall der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen, das Optimum zur Ausheilung der auf Polyimid abgeschiedenen Proben befindet sich in Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit demnach zwischen 270 °C und 300 °C.

Verglichen mit Literaturwerten ähnlicher Stöchiometrie aus Tabelle 5.5 liegen aber auch die hier für die elektrische Leitfähigkeit maximal erreichten $46 \text{ 1e3}/\Omega/\text{m}$ bei einer Schichtdicke von 492 nm etwa 23 % unter den in [9] erreichten Werten für dünne $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten.

Einfluss thermischer Nachbehandlung auf den thermoelektrischen Powerfaktor

Zur besseren Vergleichbarkeit der hergestellten Materialien sind abschließend die ermittelten thermoelektrischen Powerfaktoren der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten sowohl auf Glas (oben) als auch auf Polyimid (unten) in Abbildung 5.10 in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt.

Bei den auf Glas abgeschiedenen dünnen Schichten ist bereits nach dem ersten erfolgten Temperschnitt bei 200 °C für 14 h ein deutlicher Anstieg des Powerfaktors zu erkennen, mit einer leicht fallenden Tendenz zu höheren Schichtdicken. Durch die danach erfolgte thermische Behandlung bei 250 °C für 14 h ist der Powerfaktor der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten noch einmal deutlich gestiegen und erreicht für die Schichtdicke von 280 nm einen Wert von $1,9 \text{ mW}/\text{m}/\text{K}^2$. Durch eine weitere Temperung

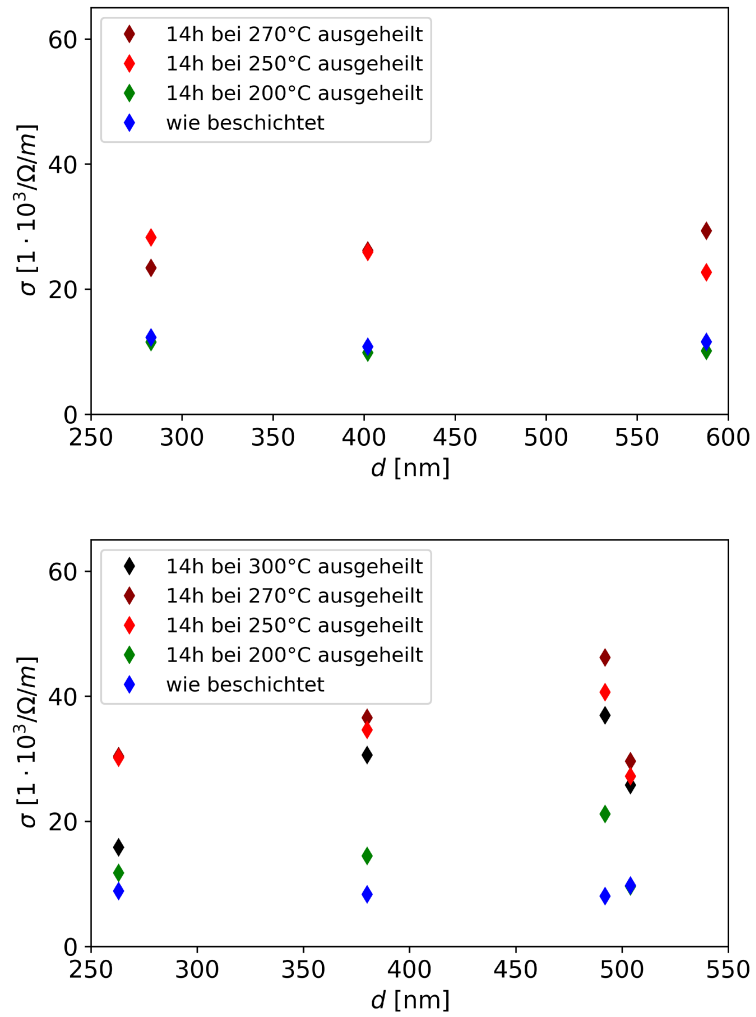


Abbildung 5.9: Darstellung der Messwerte für die elektrische Leitfähigkeit σ der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten auf Glassubstraten (oben) bzw. auf Polyimid-Schichten (unten) in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke. Weiterhin sind die Auswirkungen von Ausheilschritten auf den Seebeck-Koeffizienten dargestellt.

bei 270 °C für 14 h sinkt der Powerfaktor dieser Schicht, bei den übrigen Schichten jedoch hat dieser Tempersschritt zu einem weiteren Anstieg des Powerfaktors geführt. Bei einer Schichtdicke von 590 nm ist ein Powerfaktor von 2,3 mW/m/K² zu verzeichnen, welcher etwa 23 % geringer ist als der Powerfaktor vergleichbarer Stöchiometrien der Literaturwerte aus Tabelle 5.5.

Die Powerfaktoren der Bi₁₀Sb₃₀Te₆₀-Schichten auf Polyimid verhalten sich bei thermischer Behandlung ähnlich wie die auf Glas abgeschiedenen Schichten. Nach dem erstem Tempersschritt bei 200 °C für 14 h ist bei allen Schichtdicken ein deutlicher Anstieg des Powerfaktors zu erkennen. Diese sind jedoch für die verschiedenen Schichtdicken unterschiedlich stark. Bei einer Schichtdicke von 490 nm ist der Powerfaktor um etwa eine Größenordnung auf 1,3 mW/m/K² angestiegen, bei der etwas dickeren Schicht von 504 nm betrug der Anstieg des Powerfaktors ca. 135 %. Eine weitere thermische Behandlung bei 250 °C für 14 h zeigt einen erneuten signifikanten Anstieg bei allen untersuchten Schichten, die Tendenz bleibt jedoch ähnlich. Bei 490 nm Schichtdicke beträgt der Powerfaktor 2,5 mW/m/K² und ist damit nur um etwa 16 % niedriger als die Vergleichswerte aus der Literatur.

Durch eine weitere thermische Behandlung bei 270 °C für 14 h ließ sich nochmals eine Verbesserung des Powerfaktors für Schichtdicken über 300 nm herbeiführen, bei kleineren Schichtdicken ergab sich keine Änderung. Eine thermische Behandlung bei 300 °C für 14 h führte bei allen hergestellten Bi₁₀Sb₃₀Te₆₀-Schichten zu einer signifikanten Reduktion des thermoelektrischen Powerfaktors. Ein Grund hierfür könnten Schmelzvorgänge im Materialkomplex sein, welche die Kristallstruktur verändern. Reines Bismut hat eine Schmelztemperatur von 271,3 °C [39].

5.3 Einfluss thermischer Nachbehandlung auf die Thermoelektrische Leistungszahl zT

Um die thermoelektrische Leistungszahl zT der hergestellten Bi₁₀Sb₃₀Te₆₀-Schichten untersuchen zu können, wurden an zwei Schichten unterschiedlicher Dicke Messungen der thermischen Leitfähigkeit durchgeführt. Diese Messungen wurden ebenfalls nach den jeweiligen Tempersritten wiederholt. Die Ergebnisse der daraus resultierenden Leistungszahl zT sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Beide Schichten haben nach der Beschichtung eine ähnliche Leistungszahl $zT=0,11$. Nach der ersten thermischen Behandlung bei 200 °C für 14 h zeigt sich jedoch bereits ein deutlicher Unterschied, bei einer Schichtdicke von 380 nm beträgt die Leistungszahl $zT=0,22$ und bei einer Schichtdicke von 490 nm beträgt die Leistungszahl $zT=0,43$. Eine weitere thermische Behandlung bei 250 °C für 14 h zeigt ein ähnliches Verhalten mit $zT=0,56$ bzw. $zT=0,83$. Diese Werte sind verglichen mit Literaturwerten bereits sehr gut. Eine weitere thermische Behandlung bei 270 °C für 14 h reduziert die Leistungszahl der dünneren Schicht etwas, bei der Schicht mit 490 nm Dicke hingegen steigt die Leistungszahl jedoch auf $zT=0,92$, was sogar noch über den Literaturwerten aus Tabelle 5.5 liegt.

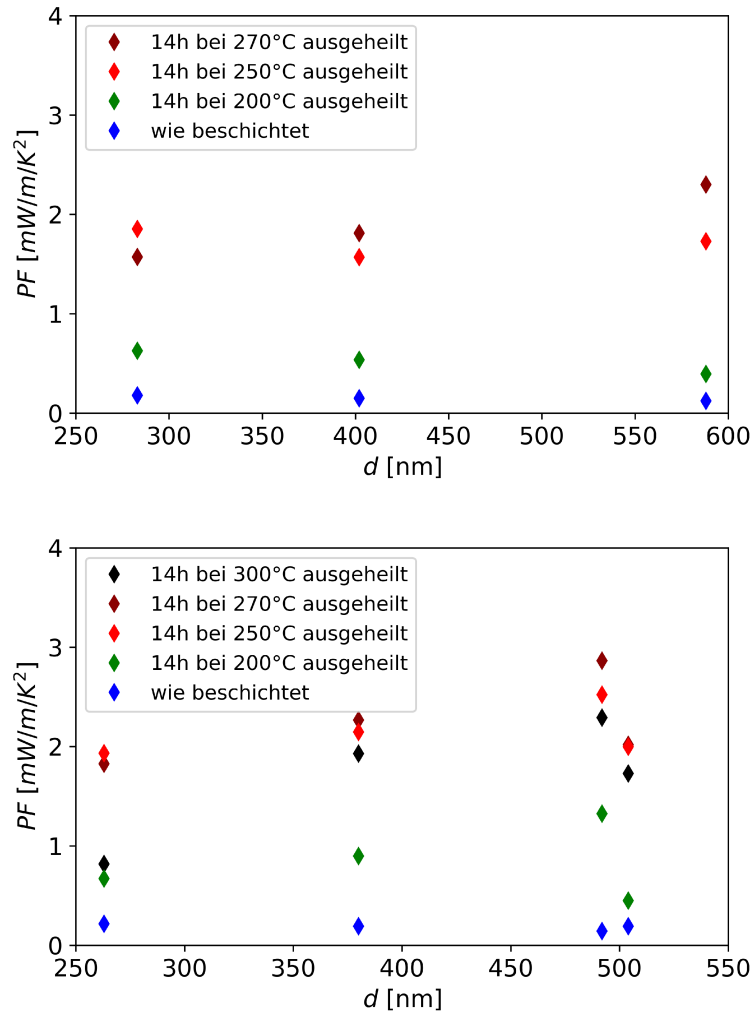


Abbildung 5.10: Darstellung des errechneten thermoelektrischen Powerfaktors PF der $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten auf Glassubstraten (oben) bzw. auf Polyimid-Schichten (unten) in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke. Weiterhin sind die Auswirkungen von Ausheilschritten auf den Seebeck-Koeffizienten dargestellt.

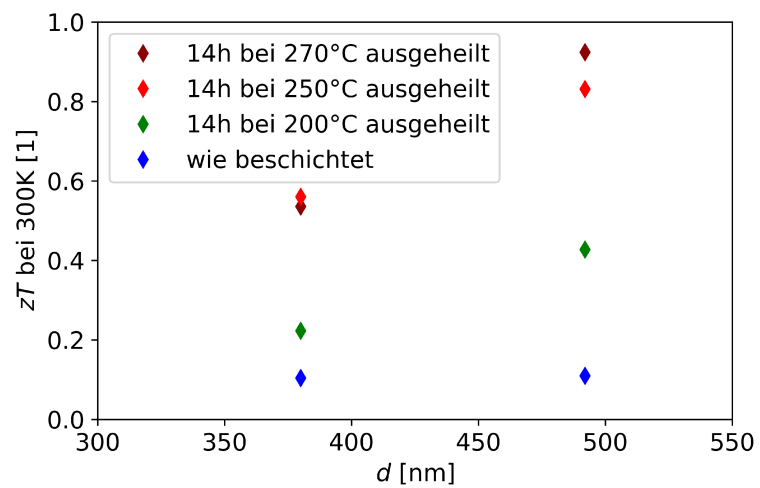


Abbildung 5.11: Darstellung der thermoelektrischen Leistungszahl zT (gemessen bei 300K) in Abhängigkeit der Schichtdicke, inklusive des Einflusses mehrerer thermischer Ausheilungen auf die Schichten. Man sieht, dass zT bei der Schicht mit der Dicke von ca. 500 nm deutlich höher ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anlage zur Herstellung dünner Schichten konzipiert, aufgebaut und optimiert. Das Ziel war die flexible Möglichkeit der Abscheidung binärer und ternärer thermoelektrischer Materialien mit frei wählbarer Stöchiometrie. Dabei wurde besonderen Wert auf die homogene und reproduzierbare Beschichtung von 10 cm-Standardsubstraten gelegt. Dies ermöglicht die spätere Verwendung in der serientauglichen Herstellung von thermischen Sensoren, wie sie in medizinischen Beatmungs- und Narkosegeräten, vielen Industriefeldern und der Raumfahrt eingesetzt werden.

Das Verfahren der Elektronenstrahl-co-verdampfung wurde gewählt, weil es das Abscheiden besonders reiner Dünnschichten auch aus Materialien mit stark unterschiedlichen Verdampfungscharakteristika ermöglicht und dabei die Steuerung der individuellen Verdampfungsraten der Einzelelemente mit geringer Verzögerung während der Abscheidung ohne mechanische Eingriffe oder Umbauten erlaubt. Dabei sind hohe Abscheideraten realisierbar, was in Kombination mit dem geringen Wartungsaufwand und den geringen Betriebskosten für die Forschung, aber auch für die Serienfertigung von Sensoren von großem Vorteil ist.

Entsprechend wurde in einen Rezipienten des Typs L560S der Firma Leybold die weltweit erste kommerzielle 3-fach-Elektronenstrahl-Verdampfungseinheit¹ integriert. Durch drei unabhängig voneinander steuerbare Elektronenkanonen ist es so möglich, simultan aus bis zu drei Quellen zu verdampfen.

Die besonderen Herausforderung einer solchen Anlage bestehen in der Sicherstellung einer homogenen und reproduzierbaren Schichtherstellung einerseits sowie der freien und genauen Einstellbarkeit der Zielstöchiometrie des abzuscheidenden Materials, wobei letztere über die gesamte Beschichtungsdauer hinweg konstant gehalten werden muss. Um sicherzustellen, dass die hergestellten Schichten homogen abgeschieden werden, wurde der Substrathalter in Bezug auf die Quellen so positioniert, dass die Schichtdickenunterschiede auf der gesamten Substratoberfläche eine Toleranz von 5% nicht überschreiten, was anhand von Schichtdickenmessungen an auf 10 cm Wafern abgeschiedenen Schichten nachgewiesen werden konnte.

Die reproduzierbare Herstellung ternärer Schichten mit identischer Stöchiometrie erfordert neben der simultanen Verdampfung dreier Materialien auch eine exakte Einstellbarkeit und Steuerung der jeweiligen Beschichtungsrate. Für diesen Zweck

¹lt. Aussage des Herstellers

wurden drei Schwingquarze zur Messung der Raten im Rezipienten installiert. Erste Versuche zeigten sehr starkes Übersprechen durch die bei Niederdruckverdampfungsverfahren übliche Ausbreitung der Verdampfungskeulen über den gesamten oberhalb der Quelle befindlichen Halbraum. Entsprechend wurden Kollimatorrohre entworfen und vor den Schwingquarzen montiert. Damit konnte durch Abschatten der jeweils unerwünschten Verdampfungskeulen das Übersprechen der Schwingquarze auf 1 % bis 2 % reduziert werden. Durch eine zusätzliche Trennwand zwischen den Materialtiegeln konnte das Übersprechen noch einmal deutlich reduziert werden und unterschreitet dabei die Messgenauigkeit des Systems.

Ein gleichmäßiger Materialabtrag aus den Verdampfungstiegeln ist für die Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie über mehrere Beschichtungen sehr wichtig. Andernfalls würde im Material durch lokal konzentrierten Abtrag eine Mulde entstehen, die aufgrund des sogenannten Schornsteineffektes[12] die Form der Abstrahlkeule verändern und damit während der Beschichtung den Toolingfaktor, das Verhältnis zwischen auf Substrat und Schwingquarz abgeschiedenen Raten, verändern und damit die real abgeschiedenen Raten in Vergleich zu den Zielparametern verfälschen würde. Um die Wobbelfelder der Elektronenstrahlen optisch einstellen, korrigieren und während einer laufenden Beschichtung prüfen zu können, wurde ein beschichtungsfestes Periskopkonzept entwickelt, welches das Anlagenfenster dauerhaft vor der Beschichtung mit den verwendeten Materialien schützt und gleichzeitig eine optische Kontrolle der Position des Elektronenstrahls während der Beschichtung ermöglicht.

Die Abscheidung von Schichten frei wählbarer Stöchiometrie konnte mit Hilfe einer PID-geregelten Ratensteuerung realisiert werden. Nach einer kurzen Einschwingphase ≤ 5 min werden die Beschichtungsraten über die Beschichtungszeit stabil gehalten und gewährleisten so eine gleichbleibende Stöchiometrie über die gesamte Schichtdicke. Die Stöchiometrie kann flexibel eingestellt werden und ESMA-Messungen zeigten, dass die eingestellte Schichtzusammensetzung innerhalb einer Fehlertoleranz unter 2 % reproduzierbar abgeschieden wird.

Zur Optimierung der Ratenbestimmung und Umsetzung einer automatisierten Echtzeitregelung der Raten wurde in einem Zwischenschritt eine Zweifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage in Betrieb genommen und optimiert. Zur Qualifizierung wurden binäre $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten hergestellt und mit thermisch verdampften Proben, einem Standard-Fertigungsverfahren, vergleichend charakterisiert.

Weiterhin wurden die Proben thermischen Behandlungen unterzogen um deren Auswirkungen auf die Schichteigenschaften zu untersuchen. Der Einfluss der Antimonkonzentration auf den Seebeck-Koeffizienten ist bei beiden Abscheidungsmethoden vergleichbar. Es konnte ein Maximalwert von $\alpha = -104,0 \mu\text{V K}^{-1}$ bei $x = 0,13$ gemessen werden, welcher im Vergleich mit Literaturwerten sehr gut ist.

Die elektrische Leitfähigkeit der thermisch verdampften Schichten ist geringfügig höher als die der elektronenstrahl-Co-verdampften Schichten. Nach Ausheilung der Proben zeigen die thermisch verdampften Schichten einen stärkeren Anstieg, aber auch eine breitere Streuung der Werte. Die elektronenstrahl-co-verdampften Dünnschichten scheinen bereits nach einem ersten Tempersschritt von 5 h bei 210°C thermische Stabilität zu erreichen, während dies bei der Mehrheit der thermisch verdampften Dünnschichten nicht der Fall war. Dies kann als ein weiterer Vorteil der

hier vorgestellten Elektronenstrahl-Co-Verdampfung für die Herstellung von dünnen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten angesehen werden.

Für die elektronenstrahl-co-verdampften Dünnschichten konnte ein maximaler Wert des thermoelektrischen Powerfaktors von $PF = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mW/K}^2$ für $x = 0,13$ ermittelt werden, welcher verglichen mit Literaturwerten in einem sehr guten Bereich ist.

Mit Hilfe von Literaturwerten für die Wärmeleitfähigkeit wurde die thermoelektrische Gütezahl zT von zur Stöchiometrie passenden elektronenstrahl-Co-verdampften Schichten abgeschätzt. Die so errechneten Werte der elektronenstrahl-co-verdampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Dünnschichten sind $zT = 0,21$ für $x = 0,13$ und $zT = 0,28$ für $x = 0,15$. Durch weitere Optimierung der Beschichtungsparameter der Elektronenstrahl-Co-Verdampfung sind insbesondere bei der elektrischen Leitfähigkeit noch Verbesserungen zu erwarten.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden zur Optimierung der Dreifach-Elektronenstrahlanlage genutzt. Bei der abschließenden Qualifizierung konnten ternäre $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten zuverlässig auf verschiedenen Substraten mit Schichtdicken von 200 nm bis 600 nm abgeschieden werden. Die Beschichtung auf eine in Fertigungsprozessen etablierte Haftvermittlungsschicht (Polyimid) zeigte gegenüber der Beschichtung auf Glas eine deutliche Steigerung der thermoelektrischen Parameter für die hergestellten $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}$ -Schichten. In REM-Aufnahmen eines kalten Bruchs konnte ein Unterschied der Kristallinität der Schichten auf Glas und Polyimid beobachtet werden, welcher jedoch zur Verifizierung noch durch XRD-Messungen bestätigt werden sollte. Durch thermische Behandlungen der Schichten konnten die gemessenen thermoelektrischen Eigenschaften weiter verbessert werden, bis zu einer Temperatur von 270°C . Nach einer weiteren thermischen Behandlung für 14 h bei 300°C verringerten sich die gemessenen Werte für die Schichten deutlich. Für ausgewählte Proben wurde außerdem die thermische Leitfähigkeit gemessen und es konnte eine thermoelektrische Gütezahl zT von 0,92 ermittelt werden (nach einer Ausheilung der Schicht bei 270°C für 14 h). Im Vergleich mit Literaturwerten zeigt sich, dass die hier hergestellten Schichten sehr hohe Werte für zT aufweisen. Im Vergleich mit der in der Sensorfertigung verwendeten Sb-Schicht weist die hergestellte thermoelektrische Schicht eine ca. 18-mal höhere Gütezahl zT auf und könnte bei Anwendung der Schicht im Sensorverbund die Effizienz der Thermosensoren deutlich steigern. Erste binäre und ternäre Schichten konnten in ihrer gewünschten Stöchiometrie hergestellt und diese über mehrere Beschichtungen reproduziert werden. Der Einfluss des Übersprechens der Verdampfungsraten zur Messung mittels Schwingquarzen konnte hinreichend reduziert werden. Weiterführend kann der Einfluss erhöhter Substrattemperaturen während der Beschichtung untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und optimierte Dreifach-Elektronenstrahlverdampfungsanlage fähig ist, sehr gute thermoelektrische Schichten zu produzieren. Weiterhin ist mit dieser Anlage auch die flexible Möglichkeit der Herstellung weiterer etablierter unärer und binärer Thermoelektrika gegeben, ohne mechanische Umbauten vornehmen zu müssen.

Literatur

- [1] Helin Zou, D.M. Rowe und S.G.K. Williams. „Peltier effect in a co-evaporated Sb₂Te₃ (P)-Bi₂Te₃ (N) thin film thermocouple“. In: *Thin solid films* 408.1-2 (2002), S. 270–274 (siehe S. 3, 4, 83).
- [2] Eliana MF Vieira u. a. „Enhanced thermoelectric properties of Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ films for flexible thermal sensors“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 774 (2019), S. 1102–1116 (siehe S. 3, 4, 39).
- [3] Mohamed S. El-Asfoury, Shaban M. Abdou und Ahmed Nassef. „Boosting Thermoelectric–Mechanical Properties of BiSb-Based Material by SiC Nanocomposites“. In: *JOM* 73.9 (Mai 2021), S. 2808–2818. DOI: 10.1007/s11837-021-04699-7 (siehe S. 3, 56, 72).
- [4] M. V. Suslov, V. A. Komarov und A. V. Suslov. „Thermoelectric power of Bi₉₂Sb₈ and Bi₈₅Sb₁₅ thin films“. In: *Semiconductors* 51.7 (Juli 2017), S. 862–865. DOI: 10.1134/s106378261707034x (siehe S. 3, 56).
- [5] Chao-Kai Yang u. a. „The Thermoelectric Properties of Electrochemically Deposited Te-Sb-Bi Films on ITO Glass Substrate“. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE* 11.5 (2016), S. 3767–3775 (siehe S. 3, 4).
- [6] Dong Hwan Kim u. a. „Tellurium-evaporation-annealing for p-type bismuth–antimony–telluride thermoelectric materials“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 548 (2013), S. 126–132 (siehe S. 3).
- [7] Andre A Marinho u. a. „Thermoelectric properties of BiSbTe alloy nanofilms produced by DC sputtering: experiments and modeling“. In: *Journal of Materials Science* 55.6 (2020), S. 2429–2438 (siehe S. 4, 83).
- [8] Christian Schumacher u. a. „Optimizations of Pulsed Plated p and n-type Bi₂Te₃-Based Ternary Compounds by Annealing in Different Ambient Atmospheres“. In: *Advanced Energy Materials* 3.1 (Aug. 2012), S. 95–104. DOI: 10.1002/aenm.201200417 (siehe S. 4, 83).
- [9] F Völklein u. a. „Transport properties of flash-evaporated (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ films I: Optimization of film properties“. In: *Thin solid films* 187.2 (1990), S. 253–262 (siehe S. 4, 83, 90).
- [10] A Boulouz u. a. „Transport properties of V–VI semiconducting thermoelectric BiSbTe alloy thin films and their application to micromodule Peltier devices“. In: *Journal of Applied Physics* 89.9 (2001), S. 5009–5014 (siehe S. 4).

- [11] Hee-Jung Lee u. a. „Thermoelectric properties of p-type Bi-Sb-Te thin films with various compositions using a combinatorial method“. In: *Electronic Materials Letters* 7.1 (2011), S. 45 (siehe S. 4).
- [12] Siegfried Schiller, Ullrich Heisig und Siegfried Panzer. *Elektronenstrahltechnologie*. VEB VerlagTechnik, 1976 (siehe S. 4, 37, 61, 74, 79, 96).
- [13] Thomas Johann Seebeck. „Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz“. In: *Annalen der Physik* 82.3 (1826), S. 253–286 (siehe S. 10).
- [14] Lauryn L. Baranowski, G. Jeffrey Snyder und Eric S. Toberer. „Response to ‘Comment on ‘Effective thermal conductivity in thermoelectric materials’” [J. Appl. Phys. 113, 204904 (2013)]“. In: *Journal of Applied Physics* 115.12 (März 2014), S. 126102. DOI: 10.1063/1.4869140 (siehe S. 12).
- [15] Edmund Altenkirch. „Über den nutzeffekt der thermosäule“. In: *Physikalische Zeitschrift* 10.560 (1909), S. 12 (siehe S. 12).
- [16] W. L. Ginsburg und H. Vogel. „Einige Probleme aus der Theorie der elektrischen Schwankungserscheinungen“. In: *Fortschritte der Physik* 1.2 (1953), S. 51–87. DOI: 10.1002/prop.19530010202 (siehe S. 12).
- [17] A Eucken und G Kuhn. „New Measurement of heat of conductivity of solid crystalline substances at 0 and -190 C“. In: *Z. Physik. Chem., A* 134.1 (1928), S. 193–219 (siehe S. 12).
- [18] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik: eine Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer, 1988 (siehe S. 12–14).
- [19] Neil W. Ashcroft und N. David Mermin. *Festkörperphysik*. München, Germany: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2001 (siehe S. 13–15).
- [20] Rolf Pelster, Ingo Hüttel und Reinhard Pieper. „Thermospannungen-viel genutzt und fast immer falsch erklärt“. In: *PhyDid A-Physik und Didaktik in Schule und Hochschule* 1.4 (2005), S. 10–22 (siehe S. 14, 15).
- [21] Karlheinz Seeger. *Semiconductor Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 1988 (siehe S. 16, 48).
- [22] Stephan Baehr Hans Dieter; Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer Vieweg, 2016 (siehe S. 16).
- [23] Charles Kittel. „Festkörperphysik“. In: *Oldenbourg Verlag, München* 14 (1999) (siehe S. 16).
- [24] Rolf E Hummel. *Electronic properties of materials*. Springer Science & Business Media, 2011 (siehe S. 17).
- [25] G Jeffrey Snyder und Eric S Toberer. „Complex thermoelectric materials“. In: *materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. World Scientific, 2011, S. 101–110 (siehe S. 17, 18).
- [26] J. Goldsmid, G. S. Nolas und J. Sharp. *Thermoelectrics*. Springer Berlin Heidelberg, Juni 2001. 308 S. (siehe S. 18).

- [27] David Rowe. *CRC handbook of thermoelectrics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995 (siehe S. 18).
- [28] Jieun Ko u. a. „Nanograined thermoelectric Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} with ultra-low phonon transport prepared from chemically exfoliated nanoplatelets“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.41 (2013), S. 12791–12796 (siehe S. 18).
- [29] Yangyang Qi u. a. „Thermoelectric devices based on one-dimensional nanostructures“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.20 (2013), S. 6110. DOI: 10.1039/c3ta01594g (siehe S. 19, 29).
- [30] Herbert Mayer. *Physik Dünner Schichten*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H. Stuttgart, 1950 (siehe S. 20).
- [31] Herbert Mayer. *Physik Dünner Schichten Teil II*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H. Stuttgart, 1955 (siehe S. 20).
- [32] Robert D. Gould, Safa Kasap und Asim K. Ray. „Thin Films“. In: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer International Publishing, 2017, S. 1–1. DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9_28 (siehe S. 20).
- [33] Christian Edelmann. *Vakuumphysik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/Berlin, 1988 (siehe S. 21).
- [34] David A Glocker, S Ismat Shah und Cynthia A Morgan. *Handbook of thin film process technology*. Bd. 2. Institute of Physics London, 1995 (siehe S. 21, 22, 31).
- [35] Karl Jousten, Hrsg. *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg + Teubner Verlag, 2004. DOI: 10.1007/978-3-322-96971-2 (siehe S. 21).
- [36] Andreas Risse. *Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätetechnik*. Springer-Verlag, 2012 (siehe S. 25).
- [37] G Kienel. „Vakuumbeschichtungsverfahren—Übersicht“. In: *Vakuumbeschichtung*. Springer, 1995, S. 1–6 (siehe S. 26).
- [38] P. E. Dyer, A. Issa und P. H. Key. „An investigation of laser ablation and deposition of Y-Ba-Cu-O in an oxygen environment“. In: *Applied Surface Science* 46 (Dez. 1990), S. 89–95. DOI: 10.1016/0169-4332(90)90125-J (siehe S. 26).
- [39] *WebElements*. <https://webelements.com/> (siehe S. 28, 81, 92).
- [40] Ahmad Fauzi Ismail, Kailash Chandra Khulbe und Takeshi Matsuura. *Gas Separation Membranes*. Springer-Verlag GmbH, Apr. 2015. 331 S. (siehe S. 32).
- [41] *FerroTec GmbH*. <https://www.ferrotec.com/> (siehe S. 32).
- [42] Inficon GmbH. *SQC-310 Thin film deposition Controller*. Inficon GmbH. 2012 (siehe S. 41, 42).
- [43] F Völklein und E Kessler. „Thermal Conductivity and Thermoelectric Figure of Merit of Bi_{1-x}Sb_x Films With 0 < x < 0.3“. In: *physica status solidi (b)* 143.1 (1987), S. 121–130 (siehe S. 45, 55, 56, 61, 72).

- [44] V Linseis u. a. „Thickness and temperature dependent thermoelectric properties of $\text{Bi}_{87}\text{Sb}_{13}$ nanofilms measured with a novel measurement platform“. In: *Semiconductor Science and Technology* 33.8 (2018), S. 085014 (siehe S. 45, 61).
- [45] F. M. Smits. „Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe“. In: 37.3 (Mai 1958), S. 711–718. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x (siehe S. 51).
- [46] Haldor Topsoe. „Geometric factors in four point resistivity measurement“. In: *Bulletin* 472.13 (1968), S. 63 (siehe S. 51).
- [47] S. J. B. Reed. *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge University Press, Apr. 2011. 350 S. (siehe S. 53).
- [48] S. Christke. „Untersuchungen zum epitaktischen Schichtwachstum von SrTiO_3 unter dem Einfluss von Au-Nanoclustern“. Diplomarbeit. 2011 (siehe S. 54).
- [49] André Guinier. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Courier Corporation, 1994 (siehe S. 54).
- [50] L. Spieß u. a. *Moderne Röntgenbeugung*. 2009. DOI: 10.1007/978-3-8349-9434-9 (siehe S. 55).
- [51] Siqi Lin u. a. „Tellurium as a high-performance elemental thermoelectric“. In: *Nature communications* 7 (2016), S. 10287 (siehe S. 55).
- [52] Jun Mao, Gang Chen und Zhifeng Ren. „Thermoelectric cooling materials“. In: *Nature Materials* 20.4 (2021), S. 454–461 (siehe S. 55).
- [53] AM Ibrahim und DA Thompson. „Thermoelectric properties of BiSb alloys“. In: *Materials chemistry and physics* 12.1 (1985), S. 29–36 (siehe S. 55).
- [54] F Völklein und E Kessler. „Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ films with $0 < x < 0.3$ “. In: *Thin Solid Films* 155.2 (1987), S. 197–208 (siehe S. 56, 58, 63, 72).
- [55] P Mikołajczak, M Subotowicz und R Kleemann. „Properties of thin $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy films“. In: *Thin Solid Films* 34.1 (1976), S. 171–174 (siehe S. 61).
- [56] Ramesh Chandra Mallik und V Damodara Das. „Size-and temperature-dependent thermoelectric and electrical properties of $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ alloy thin films“. In: *Vacuum* 77.3 (2005), S. 275–285 (siehe S. 61).
- [57] MP Siegal u. a. „Correlating thermoelectric properties with microstructure in $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ thin films“. In: *Applied Physics Letters* 110.14 (2017), S. 141905 (siehe S. 61).
- [58] PM Vereecken u. a. „Electrodeposition of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Thin Films“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150.3 (2003), S. C131–C139 (siehe S. 61).
- [59] Marisol Martín-González u. a. „Electrodeposition of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Films and 200-nm Wire Arrays from a Nonaqueous Solvent“. In: *Chemistry of materials* 15.8 (2003), S. 1676–1681 (siehe S. 61).
- [60] Sunglae Cho u. a. „Transport properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy thin films grown on $\text{CdTe}(111)\text{B}$ “. In: *Phys. Rev. B* 59 (16 Apr. 1999), S. 10691–10696. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.10691 (siehe S. 61).

- [61] Yugo Ueda u. a. „Epitaxial growth and characterization of Bi_{1-x}Sb_x spin Hall thin films on GaAs (111) A substrates“. In: *Applied Physics Letters* 110.6 (2017), S. 062401 (siehe S. 61).
- [62] Julian Koch u. a. „Surface state conductivity in epitaxially grown Bi_{1-x}Sb_x (111) films“. In: *New Journal of Physics* 18.9 (2016), S. 093012 (siehe S. 61).
- [63] *Inficon GmbH*. <https://www.inficon.com/> (siehe S. 73).
- [64] *Schott AG*. <https://www.schott.com/> (siehe S. 83).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen meinen Dank aussprechen, die mich in den letzten Jahren unterstützt und die Anfertigung dieser Arbeit möglich gemacht haben.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Frank Schmidl für die Betreuung meiner Promotion und das gelegentlich notwendige *wieder-auf-Kurs-bringen* danken.

Bei Frau Prof. Dr. Heidemarie Schmidt bedanke ich mich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Aufnahme in die Arbeitsgruppe Thermosensorik und die Unterstützung meiner Forschung durch die zahlreichen Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Gabriel Zieger für die umfangreiche Betreuung während meiner gesamten Promotionszeit, sowie die kompetente Unterstützung bei allen Fragestellungen und Problemen im Arbeitsalltag. Durch seine offene und freundliche Art herrschte immer ein angenehmes Arbeitsklima, was ich sehr zu schätzen gelernt habe.

Den Kolleginnen und Kollegen des Kompetenzzentrums für Mikro- und Nanotechnologie am Leibniz-IPHT danke ich für die vielfältige technische Unterstützung in vielen Bereichen um die Anfertigung dieser Arbeit. In der IR-Sensorfertigung habe ich viel über die serienmäßige Herstellung von Thermosensoren und die damit verbundenen Probleme gelernt. Den Kolleginnen des Reinraums möchte ich für die Probenvorbereitung danken, die sie für mich übernommen haben. Anja und Silke möchte ich auch für die Unterstützung bei den vielen kleinen Problemen, die im Arbeitsalltag auftauchen, danken. Jens möchte ich besonders für die Hilfe bei der Instandsetzung der L560S und dem mir vermittelten Wissen über Beschichtungs- und Vakuumtechnik danken.

Jan Dellith und seiner Arbeitsgruppe möchte ich für die Unterstützung bei der Analyse vieler Probenparameter danken, besonders für die unzähligen WDS-Messungen. Insbesondere durch die sehr ausführlichen und lehrreichen Diskussionen habe ich viel gelernt.

Allen weiteren Mitarbeitenden des Leibniz-IPHT, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich generell dafür danken, dass es immer ein offenes Ohr für meine Fragen gab und ich mit Rat und Tat unterstützt wurde.

Auch Robert, Daniel und Adrian möchte ich für die freundliche Zusammenarbeit und die zahlreichen interessanten Diskussionen danken. Eure motivierte und stets positive Arbeitsweise hellte so manchen stressigen Tag auf!

All meinen Freunden und langjährigen Wegbegleitern danke ich für die vielen fröhlichen Stunden und die schöne Zeit während und neben des Studiums, sowie für das ausgiebige Philosophieren über einfach alles was uns gerade so beschäftigt hat. Daraus konnte ich immer wieder Kraft und Motivation gewinnen.

Zu guter Letzt möchte ich meiner wundervollen Frau für die schönen gemeinsamen Jahre und die liebevolle Unterstützung und Aufmunterung gerade in der letzten Phase der Erstellung dieser Arbeit danken.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Es waren keine weiteren Personen an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 17.12.2021

Philipp Lorenz