

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

# **Teilvorhaben „Thermoelektrische Charakterisierung und lithographische Strukturierung von Si-Ge- Schichtstrukturen“ im Verbundprojekt Si- und Si-Ge-Dünnsfilme für thermoelektrische Anwendungen**

## **Schlussbericht\***

**Förderperiode: 1. August 2009 – 28. Februar 2012**

**Förderkennzeichen: 3X3541A**

**Stand August 2013**

Projektleiter: Privatdoz. Dr. Hartmut S. Leipner  
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg



---

\* Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor (Projektleiter).

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>KURZE DARSTELLUNG</b>	<b>3</b>
<b>I.1</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>I.2</b>	<b>Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde</b>	<b>4</b>
<b>I.3</b>	<b>Planung und Ablauf des Vorhabens</b>	<b>7</b>
<b>I.4</b>	<b>Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand</b>	<b>7</b>
<b>I.5</b>	<b>Zusammenarbeit mit anderen Stellen</b>	<b>10</b>
<b>II</b>	<b>EINGEHENDE DARSTELLUNG</b>	<b>11</b>
<b>II.1</b>	<b>Verwendungen der Zuwendungen im Einzelnen und erzielte Resultate</b>	<b>11</b>
II.1.1	Verwendungen der Zuwendungen	11
II.1.2	Resultate des Forschungsvorhabens	11
AP 1	Dünnschichtpräparation, Lithographie und Kontaktierung	11
AP 2	Transportmessungen	16
AP 3	Thermische Leitfähigkeit	26
AP 4	Entwicklung von Sondentechniken	41
AP 5	Strukturelle Charakterisierung	41
AP 6	Deposition	44
<b>II.2</b>	<b>Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises</b>	<b>50</b>
<b>II.3</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit</b>	<b>51</b>
<b>II.4</b>	<b>Darstellung des voraussichtlichen Nutzens</b>	<b>51</b>
<b>II.5</b>	<b>Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen</b>	<b>52</b>
<b>II.6</b>	<b>Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse</b>	<b>52</b>
II.6.1	Diplomarbeiten/Bachelorarbeiten	52
II.6.2	Dissertationen	53
II.6.3	Tagungsbeiträge	53
II.6.4	Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften	54
II.6.5	Weitere Präsentationen und Publikationen	54
<b>III</b>	<b>ERFOLGSKONTROLLBERICHT</b>	<b>55</b>

<b>IV</b>	<b>KURZFASSUNG – BERICHTSBLATT</b>	<b>56</b>
<b>V</b>	<b>DOCUMENT CONTROL SHEET</b>	<b>58</b>
<b>VI</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>60</b>

# I Kurze Darstellung

## I.1 Aufgabenstellung

Das Vorhaben war Teil des Verbundprojekt 03X3541A „Si- und Si-Ge-Dünnschichten für thermoelektrische Anwendungen (SiGe-TE)“ im Rahmen der Ausschreibung „Werkstofftechnologien von morgen - Wissenschaftliche Vorprojekte in den Werkstoff- und Nanotechnologien“ des BMBF. Das Ziel des Gesamtverbundes ist die Realisierung der technologischen Grundlagen für effiziente thermoelektrische Dünnschichtbauelemente auf Silicium- und Germaniumbasis. Im Fokus standen vor allem Konzepte, die den thermoelektrischen Gütefaktor  $ZT$  deutlich erhöhen. Hierfür sollte das Potential der Nanostrukturierung zur Realisierung von Si- bzw. Si-Ge-basierten Dünnschichten gezielt eingesetzt und transferiert werden. Die Herausforderung für die Forschung im Materialsystem Silicium-Germanium besteht darin, sowohl die elektrische als auch die Wärmeleitfähigkeit gezielt und mehr oder weniger unabhängig voneinander einstellen zu können. Das Verbundprojekt SiGe-TE vereint die Expertise in den verschiedenen Herstellungsverfahren (Molekularstrahlepitaxie, physikalische Abscheidemethoden, Waferbonding), in der Strukturierung (Lithographie, Kontaktierung, Bauelementedesign), in der Bewertung der technologischen Zuverlässigkeit und in den verschiedenen physikalischen Messverfahren (Transportmessungen, optische Spektroskopie, Strukturcharakterisierung). Innerhalb des Verbundprojekts sollten verschiedene Methoden der Nanostrukturierung für die Herstellung von Bauelementen auf der Basis von Si- und Si-Ge-Strukturen getestet und ihr technologisches Potential analysiert werden.

Im Teilvorhaben (TV) 4 "Thermoelektrische Charakterisierung und lithographische Strukturierung von Si-Ge-Dünnschichten" wurde die physikalische Messtechnik zur Untersuchung der im Verbundvorhaben hergestellten Schichten bereitgestellt. Die umfassende und vergleichende thermoelektrische und strukturelle Charakterisierung der von den Projektpartnern hergestellten Si- und Si-Ge-Schichtstrukturen war das zentrale Element des Teilvorhabens. Die Messergebnisse wurden genutzt, um Schlussfolgerungen für die Optimierung der Herstellungsparameter bzw. die generelle Anwendbarkeit der Methode zu ziehen. Neben der Charakterisierung bestand der zweite Aufgabenkomplex im TV 4 in der Bereitstellung von lithographischen Strukturierungstechniken für die Verbundpartner zur Herstellung von Nanostrukturen. Damit sollte gezeigt werden, dass sich die Effizienz von thermoelektrischen Si-basierten Materialien durch eine Nanostrukturierung als Nanosäulen entsprechend vorliegender theoretischer Konzepte und erster Messungen wesentlich verbessern lässt. Es sollten Teststrukturen hergestellt werden, die als Basis für eine zukünftige Entwicklung von

Bauelementen dienen können. Das gesamte Verbundvorhaben versuchte, innovative Konzepte umzusetzen, die zu einer wesentlichen Erhöhung der thermoelektrischen Effizienz von Si- bzw. Si-Ge-Dünnschichtstrukturen beitragen und zu neuartigen Bauelementen führen können. Bei den Forschungsarbeiten ging es um Schlüsselfragen zur Realisierung einer siliciumbasierten Dünnschicht-Thermoelektrik. Diesem Hauptziel des SiGe-TE-Verbundprojekts ordneten sich auch die Arbeitsziele dieses Teilvorhabens unter. Im Zentrum stand die Erforschung der thermoelektrischen Eigenschaften von Si- und Si-Ge-Dünnschichtmaterialien und im Speziellen der Nachweis einer hohen thermoelektrischen Effizienz in Supergittern bzw. durch Nanostrukturierung. Dabei ist eine Korrelation zwischen den Transport- und den Struktureigenschaften mit den Herstellungsbedingungen herzustellen, um die thermoelektrischen Parameter optimieren zu können. Die Herausforderung des Projekts bestand in der Messung der relevanten Transportgrößen, die den Gütefaktor bestimmen. Diese müssen für die Schichtstrukturen sowohl in einer In-Plane- als auch Cross-Plane-Geometrie gemessen werden. Besondere Aufmerksamkeit erfordern Cross-Plane-Messungen, um den Einfluss des Substrats auf die thermoelektrischen Messungen zu minimieren. Von großem Interesse für den praktischen Einsatz neuartiger Si-basierter Bauelemente ist der mögliche Temperaturbereich, in dem sie arbeiten können. Für die Messungen der Transportgrößen wurde daher eine maximale Temperatur von ca. 600 K ins Auge gefasst. Auf der anderen Seite sind Tieftemperaturmessungen bis zu 4 K wichtig zum Verständnis der Transportmechanismen. Innerhalb des TV 4 wurden lithographische Strukturierungsverfahren weiterentwickelt und den Verbundpartnern zur Verfügung gestellt. Diese Verfahren ermöglichen eine laterale Nanostrukturierung der Schichten in den TV 1 und 2, sowie eine geeignete Kontaktierung von Messproben. Zum grundlegenden Verständnis der thermoelektrischen Messungen waren ergänzende Untersuchungen zur Mikrostruktur der Si- und Si-Ge-Schichten mit einer umfassenden elektronenmikroskopischen Analytik und Abbildung mit hoher Auflösung notwendig.

## I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (IZM Halle) hat sich mit seiner modernen, leistungsfähigen apparativen Ausstattung und seinem Know-how auf dem Gebiet der umfassenden Diagnostik von Werkstoffsystemen profiliert. Die Forschungsaktivitäten zu nanostrukturierten Materialien, der Mikro- und Nanoanalytik und der Realstruktur von Festkörpern fokussieren sich auf das Gebiet der erneuerbaren Energien mit Projekten der Thermoelektrik, Photovoltaik und Energiespeichertechnik. Als zentral geführte Institution der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg zur Förderung der interdisziplinären Zusammenarbeit arbeitet das IZM Halle mit einer Reihe von kleinen und mittleren Unternehmen zusammen. Eine bedeutsame Rolle für die Aktivitäten innerhalb des Schwerpunktes Materialwissenschaften der Universität spielt das vom IZM Halle betriebene Nanotechnikum Weinberg mit einem Klasse 100-Reinraum als

gemeinsame Experimentierbasis mit dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle (MPI Halle) und dem Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (IWM) Halle.

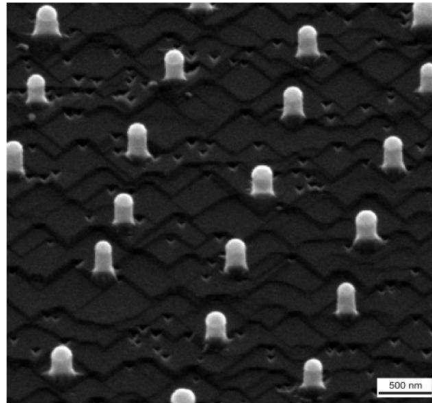


Abb. I.1: Rasterelektronenmikroskopie von hexagonal angeordneten Silicium-Nanodrähten auf einem  $\langle 111 \rangle$ -orientiertem Si-Substrat. Das MBE-Wachstum wurde in diesem Test bereits kurz nach dem Beginn abgebrochen und ergab sehr kurze Drähte [1].

Der Reinraum ist mit einer Si- Technologiestrecke (Photo-und Elektronenstrahlolithographie, Beschichtung, Metallisierung, Plasmaätzen, Nasschemie, Waferbonden) für Testproben, 6"- bzw. 8"-Wafer ausgestattet. Verfahren wie Magnetronspütern, Elektronenstrahlbedampfung, Atomic Layer Deposition und plasmagestützte Abscheidung stehen für eine Vielzahl von Beschichtungsaufgaben zur Verfügung. Schwerpunkte der Arbeiten am IZM Halle bilden einerseits die hochauflösende Materialcharakterisierung und andererseits die Entwicklung von alternativen lithographischen Strukturierungsmethoden. Grundlegende Untersuchungen wurden zum Wachstum von Halbleiternanodrähten in der Kombination der Nanosphere Lithography unter Verwendung von kolloidalen Nanokugeln mit verschiedenen epitaktischen Abscheideverfahren durchgeführt. Der am MPI Halle verfolgte Ansatz des Wachstums von Silicium-Nanostrukturen mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) nach dem Vapor-Liquid-Solid-Prozess wurde erfolgreich mit der am IZM Halle entwickelten Kolloidolithographie verbunden [1], wodurch nicht nur stochastisch verteilte, vertikale Si-Nanodrähte hergestellt werden konnten, sondern wohlgeordnete Strukturen, wie in Abb. I.1 gezeigt. In Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) Leipzig, der Universität Leipzig und dem MPI Halle konnte die Kolloidolithographie (Nanosphere Lithography) zur Herstellung von geordneten Säulenstrukturen aus verschiedenen Element- und Verbindungshalbleitern genutzt werden [2], [3], [4]. Die Kolloidolithographie war weiterhin die Basis für die Konzeption einer neuartigen Nanolochkamera, mit der die lichteoptische Beugungsgrenze für nanometergroße Blenden überwunden wird [5], [6]. Eine regelmäßige Anordnung von Polymerkugeln dient als Lochmaske für die Abscheidung von beliebig geformten Metallstrukturen, die aus einer hermetischen Verdampfungsquelle auf die Oberfläche projiziert werden. Ein Verkleinerungsmaßstab von  $10^5$  und Strukturbreiten bis zu 10 nm können erreicht werden. In Weiterentwicklung der lithographischen Ansätze zur Nanostrukturierung von Halbleitermaterialien wird das katalytische Ätzen erforscht. Auf dieser Basis erfolgt die Herstellung von Silicium-Nanosäulen für thermoelektrische Anwendungen im Reinraum des Nanotechnikums Weinberg durch eine Kombination von Kolloidolithographie, Plasmaätzen und katalytischem Ätzen. Eine wohlgeordnete hexagonale Anordnung von vertikal ausgerichteten Si-Nanosäulen mit wohldefinierter

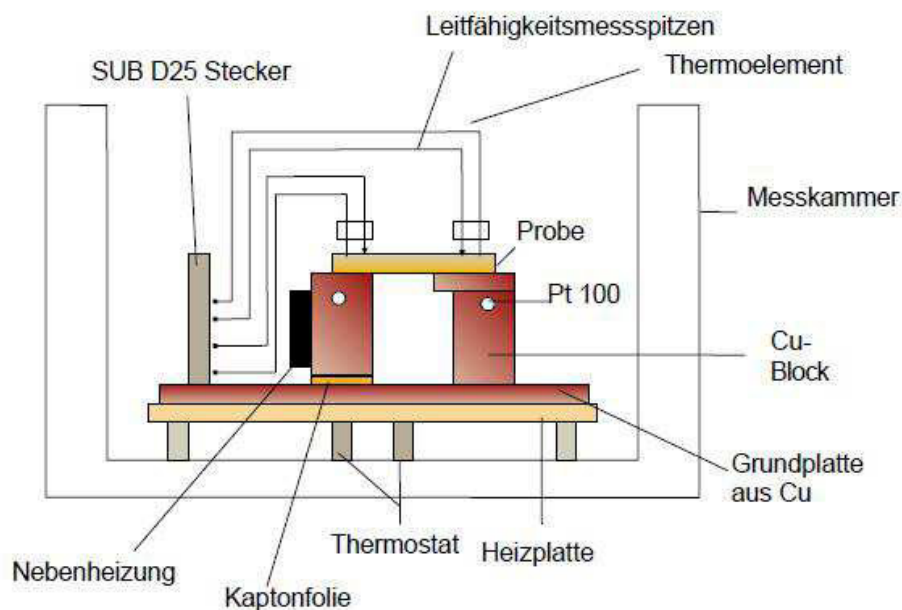


Abb. I.2: Schema der Messanordnung [9] zur Bestimmung von  $\sigma$  und  $S$  in einem Temperaturbereich von 20 bis ca. 150 °C. Der ganze Aufbau befindet sich in einer Vakuummesskammer.

Länge, Durchmesser und Dichte kann damit als Ausgangsstruktur für neuartige Bauelementekonzepte der Photovoltaik, Mikroelektronik und Thermoelektrik hergestellt werden. Die Struktur dieser Siliciumnanosäulen wurde mittels analytischer Elektronenmikroskopie (Elektronenenergieverlustspektroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie) analysiert [7], [8]. Die Analyse ergab eine kristalline, poröse Struktur. Diese Struktur wird aus einem Gerüst aus einkristallinem Si gebildet, das mit  $\text{SiO}_x$  (bei einem ermittelten Sauerstoffanteil von  $x \leq 2$ ) gefüllt ist. Der Grad der Porosität, die Zusammensetzung des Oxids und die Ausbildung einer amorphen Hülle der Drähte sind abhängig von der Zusammensetzung der verwendeten Ätzlösung sowie von der Ladungsträgerkonzentration im Silicium. Im Rahmen verschiedener Drittmittel- und Industrieprojekte wurde die langjährige Tradition der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Thermoelektrik wieder aufgegriffen. Wir konzentrieren uns dabei auf die Entwicklung von thermoelektrischen Dünnschichtmaterialien für Anwendungen im Microenergy harvesting und in der Sensorik bzw. auf die Charakterisierung von Struktur- und Transporteigenschaften der Schichten. Die Erfahrungen in der Herstellung und Diagnostik von Einkristallen und Schichten aus  $\text{V}_2\text{VI}_3$ -Halbleitern wurde in jüngsten Untersuchungen genutzt, um die Zusammenhänge zwischen Morphologie und thermoelektrischen Eigenschaften von dünnen Schichten aus p- und n-Typ (Bi, Sb)(Te, Se)-Schichten zu untersuchen, die mittels Magnetronspütern auf Kapton bzw. Silicium abgeschieden wurden. Es konnte für diese kostengünstige Methode gezeigt werden, dass die Materialqualität nicht viel schlechter als die von Einkristallen oder epitaktischen Schichten ist [9], [10], [11]. Der Schlüssel zum Verständnis des Materials und der Abscheidetechnik bildet die Kombination der umfassenden Charakterisierung der Schichtmorphologie mit verschiedenen Transportmessungen. Anhand von Halleffekt-, Seebeckkoeffizienten- und Leitfähigkeitsmessungen haben wir herausgefunden, dass der Powerfaktor  $P = S^2\sigma$  ( $S$  Seebeckkoeffizient,  $\sigma$  elektrische Leitfähigkeit) nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung einer p-leitenden Schicht deutlich ansteigt. Die Ursache liegt in

einer Stöchiometrieänderung, die mit einer lokalen Segregation und der Bildung einer metallischen Te-Phase in einer dünnen Lamelle verbunden ist. ähnliche Effekte, wenn auch weniger deutlich, traten in n-Typ-Schichten auf. Im Zusammenhang mit der Charakterisierung von BiTe-basierten Schichten wurde eine Reihe von Messplätzen zur Bestimmung der Transportgrößen aufgebaut. Abb. I.2 zeigt eine Anordnung, die die Messung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit in einem weiten Temperaturbereich gestattet. Für die elektrische Charakterisierung von Nanostrukturen steht am MPI Halle eine elektrische Mikrosonde zur Verfügung, die auf Mikromanipulatoren in einem Rasterelektronenmikroskop beruht [12] und die in unseren Voruntersuchungen für Messungen an thermoelektrischen Dünnschichten aus Element bzw. Verbindungshalbleitern genutzt wurde.

### I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung und Durchführung des Teilprojektes gliedert sich entsprechend der Meilensteinplanung des Projektantrages in die unten genannten Arbeitspakete (AP).

Gliederung der Arbeit:

AP 1 Dünnschichtpräparation, Lithographie und Kontaktierung

AP 2 Transportmessungen

AP 3 Thermische Leitfähigkeit

AP 4 Entwicklung von Sondentechniken

AP 5 strukturelle Charakterisierung

AP 6 Deposition

Änderungen bzw. Abweichungen bezüglich der Planung ergaben sich insbesondere im AP 4. Voruntersuchungen ergaben, dass der Aufwand der Weiterentwicklung von thermoelektrischen Sondenmethoden weitaus größer ist, als ursprünglich angenommen wurde und ein eingeständiges Projekt darstellt. Somit war es im Rahmen dieses Vorhabens nicht möglich eine kostenneutrale Entwicklung einer rasterelektronenmikroskopischen Methode zur orts aufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten zu realisieren. Für die angestrebte Ortsauflösung von 50 nm wären nach Angebotslage weitere Investitionsmittel in Höhe von mindestens 20 T€ zu beantragen gewesen. Eine Eigenentwicklung solch einer Methode hätte enorme Eingriffe in die Hardware bestehender Rasterelektronenmikroskope ohne Herstellergarantie nach sich gezogen.

### I.4 Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand

Thermoelektrische Materialien werden bereits seit geraumer Zeit untersucht. Ein erneuertes Interesse ist in den letzten Jahren zu verzeichnen [13], [14], [15]. Dafür gibt es zwei Gründe. Der erste liegt im Anwachsen der öffentlichen Aufmerksamkeit in



umweltfreundliche Methoden der Energieerzeugung. Die Thermoelektrik ist dabei die einzige Möglichkeit, um direkt Wärme oder Abwärme in elektrischen Strom zu verwandeln. Der zweite Grund ist die Implementierung von neuen Konzepten der Nanotechnologie und den daraus resultierenden Möglichkeiten der Steigerung der Konversionseffizienz, Gegenwärtig ist die Effizienz von thermoelektrischen Modulen kleiner als 8 %. Daraus resultiert, dass Bauelemente primär für Nischenanwendungen konzipiert wurden. Die Konversionseffizienz ist proportional zum dimensionslosen Gütefaktor, der definiert ist als  $ZT = S^2 \sigma / \kappa$ . Dieser hängt ab von der Temperatur  $T$  und den Materialparametern Seebeckkoeffizient  $S$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ . Die obere Grenze der Konversionseffizienz ist der Carnotwirkungsgrad, der mit  $ZT \rightarrow \infty$  erreicht wird. Mit heutigen Materialien wird ein Gütefaktor von  $ZT \sim 1$  erreicht. Jedoch kann für eine solche Grenze, wie sie in konventionellen Thermoelektrika gefunden wird (Abb. 1), keine theoretische Begründung gegeben werden. Eine Begrenzung resultiert aber aus der Verknüpfung von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit über das Wiedemann-Franz-Gesetz. Das wiedererwachte Interesse an thermoelektrischen Substanzen geht von zwei neuen Prämissen aus:

- der Vorschlag von Materialien, die einerseits für den Elektronentransport wie ein periodischer Kristall wirken und andererseits eine Phononenstreuung wie in einem glasartigen, d. h. amorphen Material aufweisen (Phonon glass-electron crystals) [16]. Diese Idee führte u. a. zur Entdeckung der Skutterudite mit einer hohen thermoelektrischen Effizienz.
- die theoretische Ableitung, dass niederdimensionale Materialien zu höheren ZT-Werten führen [17]. Daraus ergaben sich erste experimentelle Arbeiten, die das bestätigten.

In einer Veröffentlichung von Hicks und Dresselhaus[18] wird geschlussfolgert, dass Quantum- Well-Strukturen das Potential für eine ZT-Steigerung um einen Faktor von 13 aufweisen. Dieses Statement führte zu einer Wiederbelebung der Thermoelektrik. In der Folge gelang es den Gruppen von Venkatasubramanian und Harman, einen Anstieg der thermoelektrischen Effizienz für Supergitter bzw. Quantenpunkt-Supergitterstrukturen im Vergleich zu konventionellen thermoelektrischen Volumenmaterialien aus  $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Se, Te})_3$  nachzuweisen [19]. Der Grund des ZT-Anstiegs in diesen Arbeiten ist noch nicht völlig geklärt. Wahrscheinlich ist aber nicht ein Quantum Confinement der Ladungsträger die Ursache, sondern die Phononenblockade durch das Supergitter.  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Volumenmaterial ist das Material der Wahl für thermoelektrische Hochtemperaturanwendungen (Abb. I.3). Der thermoelektrische Konverter in der radioaktiven Quelle der Energieversorgung von Raumsonden besteht aus einem SiGe-Mischkristall. Weder reines Si noch Ge ist ein gutes Thermoelektrikumaterial wegen der hohen thermischen Leitfähigkeit (150 bzw. 63  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Durch eine Legierung können diese Werte verringert werden. Die beste Zusammensetzung ist  $x = 0,3$  mit einer thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  von 10  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Die Absenkung von  $\kappa$  im Vergleich zu reinem Silicium oder Germanium resultiert offenbar aus einem Anstieg der Phononen-Phononen- und Phononen-Elektronen-Streuung [20]. ZT-Werte von besser als 0,7 konnten bei höheren Temperaturen realisiert werden. Dünne thermoelektrische Schichten oder Supergitter wurden in den letzten 15 Jahren untersucht. Initiiert von den Arbeiten von Dresselhaus und Mitarbeitern [18]

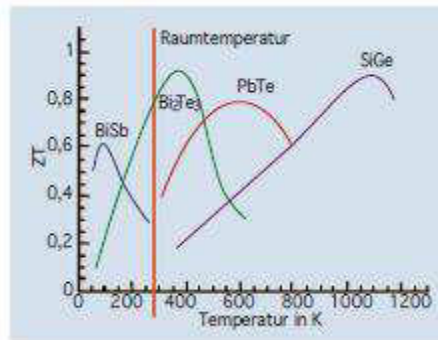


Abb. I.3: Thermoelektrischer Gütefaktor  $ZT$  als Funktion der Temperatur  $T$  [14]

konnten einige Gruppen hohe  $ZT$ -Werte demonstrieren. Der Transport in dünnen Schichten kann parallel oder senkrecht zum Schichtstapel untersucht werden (In-Plane- bzw. Cross-Plane-Geometrie). Im ersten Fall können Quanteneffekte den Elektronentransport beeinflussen. Damit kann erwartet werden, dass die thermoelektrischen Eigenschaften nur gering verbessert werden, da Phononen sich weiterhin innerhalb einer Schicht ohne Hindernisse ausbreiten können. Im zweiten Fall des Cross-Plane-Transports werden die Grenzflächen als effektive Streuer für Phononen angesehen, wobei der Transport von Elektronen oder Löcher nahezu ungestört verläuft. Der Anstieg von  $ZT$  ist daher eine Folge der Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit des Gitters. Bisherige Arbeiten konzentrierten sich auf Supergitter aus V-VI- und IV-VI-Verbindungen. Die Notwendigkeit der Abscheidung einer perfekten epitaktischen Schicht ist eine Voraussetzung für die Herstellung perfekter Supergitter. Für komplizierte Verbindungen sind die Depositionstechniken noch nicht ausgereift. Darüber hinaus muss die Stabilität gegen eine Interdiffusion nachgewiesen werden. Trotzdem wurden bereits erste Ergebnisse über eine deutliche Steigerung von  $ZT$  z. B. für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Supergitter und  $\text{PbSeTe}$  Quantenpunkt-Supergitter publiziert. Si-Ge- und  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ -Supergitter zeigten eine starke Abnahme von  $k$  in Cross-Plane-Richtung, während die thermische Leitfähigkeit bei In-Plane-Messungen vergleichbar zu den Werten von Volumenkristallen war [21]. In Si-Ge-Quantenpunkt-Supergittern wird ebenfalls ein starker Anstieg der Gütezahl erwartet [22] und in ersten Messungen bestätigt [23]. Das grundlegende Problem für sehr dünne Schichten ist die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften, und Ergebnisse zum Gütefaktor sind bisher rar. In Supergittern aus degenerierten Halbleitern kann der nichtlineare Transport über Barrieren, d. h. die thermionische Emission eine wichtige Rolle für den Anstieg von  $ZT$  spielen [24]. Im Bereich der eindimensionalen thermoelektrischen Materialien wurde bisher der Schwerpunkt auf die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren gelegt [25]. In jüngsten Untersuchungen wiesen Siliciumnanodrähte sehr gute thermoelektrische Eigenschaften auf [26]. Ein  $ZT$  von 0,4 bis 0,6 wurde bei Raumtemperatur gemessen. Im Vergleich dazu besitzt Si-Volumenmaterial einen Wert von 0,01. Bei diesen Pionierarbeiten ist jedoch nicht klar, was die wichtigsten Faktoren für den  $ZT$ -Anstieg waren. Der Durchmesser der Nanodrähte ist noch in einem Bereich, wo Quanteneffekte keine Rolle spielen sollten. Oberflächenrauigkeiten werden als Hauptfaktor angesehen für das beobachtete Absinken der thermischen Leitfähigkeit hin zum amorphen Limit. Welche Faktoren die wichtigsten für eine Phononenblockade sind - Oberflächenrauigkeit, Aspektverhältnis der Nanodrähte, Dotierung, Herstellungsmethode (epitaktisches Wachstum oder chemisches Ätzen) muss in weiteren Untersuchungen herausgefunden

werden. Zusätzlich ist interessant, welchen Effekt der Einbau einer Supergitterstruktur als effektiver Phononenstreuer im Nanodraht besitzt. Eine bedeutsame Mischkristallstreuung von Phononen wurde in einer Publikation von Li et al.[27] gefunden, die sich mit der thermischen Leitfähigkeit von Si-Ge-Nanodrähten beschäftigt. N. Mingo wies auf die quantenmechanischen Effekte des Phononentransports über Grenzflächenstrukturen hin[28].

## I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Verbundprojekt „Si- und Si-Ge-Dünnschichten für thermoelektrischen Anwendungen (SiGe-TE)“ stand das TV 4 mit den Teilvorhaben von folgenden Partnern in enger Beziehung:

- TV 1: Dr. Peter Werner, MPI Halle,
- TV 2: Prof. Bernd Rauschenbach, IOM Leipzig,
- TV 3: Dr. Manfred Reiche, MPI Halle, gemeinsam mit Prof. Martin Kittler, IHP Frankfurt/Oder, und Prof. Peter Weger, BTU Cottbus,
- TV 5: Prof. Matthias Petzold, IWM Halle.

Folgende Unternehmen hatten ihre Bereitschaft erklärt, im Industriebeirat mitzuwirken:

- Micropelt GmbH, Ansprechpartner Axel Schubert,
- TEC COM GmbH, Ansprechpartner Prof. Klaus Berndt,
- Innovative Oberächentechnologien GmbH, Ansprechpartner Dr. Carsten Riedel,
- IAV GmbH, Ansprechpartner Daniel Jänsch,
- Oerlikon, Ansprechpartner Dr. Volker Wüstenhagen,
- Infineon Technologies AG, Ansprechpartner Dr. Werner Simbürger.

Neben den Verbundpartnern wurde mit folgenden Wissenschaftlern zusammengearbeitet:

- Prof. V. Fomin, IFW Dresden, zur Simulation der thermischen Leitfähigkeit und des Phononentransports in der Beziehung zur Morphologie der Schichten und Nanostrukturen
- Dr. Armando Rastelli, IFW Dresden, und Prof. Peter Kratzer, Universität Duisburg-Essen, zur Präparation und zur theoretischen Behandlung des Elektronentransports in Halbleiternanostrukturen. Beide Wissenschaftler betreuen das Projekt „Thermoelectric properties of self-assembled nanocrystals in a semiconductor matrix: Experiment and theory“ innerhalb des DFG-Schwerpunktprogramms 1386 zur Thermoelektrik

- Dr. Alexandre Jacquot, Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik Freiburg, zu messtechnischen Fragen und der Eichung unserer Messungen der thermischen Leitfähigkeit
- Dr. Volker Schmidt, MPI Halle, Messungen der thermischen Leitfähigkeit mit dem  $3\omega$ -Messplatz. Herr Schmidt war Koordinator eines weiteren Verbundprojekts innerhalb der WING-Ausschreibung. es ergaben sich Synergieeffekte in technologischen und messtechnischen Fragen aus der Ankopplung der beiden Vorhaben.
- Dr. Matthias Stordeur, High Tech Consulting, zu Umsetzungsstrategien und Fragen der Verwertung • Dr. Mathias Stölzer, Institut für Physik der Martin-Luther-Universität, zur thermoelektrischen Messtechnik.

## II Eingehende Darstellung

### II.1 Verwendungen der Zuwendungen im Einzelnen und erzielte Resultate

#### II.1.1 Verwendungen der Zuwendungen

Entsprechend des Projektantrages wurden die Zuwendungen, insbesondere die Investitionsmittel und Verbrauchsmittel, dazu eingesetzt die Zielvorgaben zu erreichen. Das betraf zum einen die Anschaffung und den Aufbau adäquater Messtechnik, als auch eine komplette Entwicklung der notwendigen Lithographie- und Strukturierungstechniken.

#### II.1.2 Resultate des Forschungsvorhabens

##### AP 1 Dünnschichtpräparation, Lithographie und Kontaktierung

Die Template zur Herstellung von Substraten für die *Glancing Angle Deposition* wurden mittels Kolloidlithographie hergestellt. Dabei wurden Polyesterolkugeln als Kolloidpartikel auf ein Si-Substrat aufgeschwemmt. Durch Selbstanordnung entstand die in Abb. II.1 dargestellte Kolloidmaske. Eine Variation der Kolloidpartikelgröße ermöglicht das Wachstum von Nanosäulen mit einstellbarem Durchmesser.

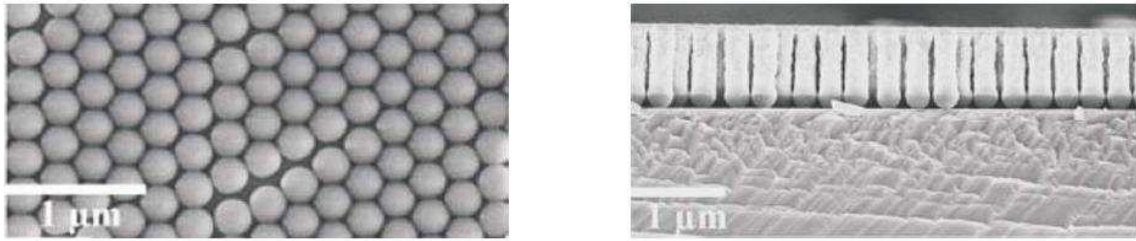


Abb. II.1: Mittels Kolloidlithographie hergestellte Nanosäulen. Links: Strukturiertes Substrat mit Kolloidpartikeln, rechts: mit GLAD aufgewachsene Si-Nanosäulen. [37]

Mit den strukturierten Substraten konnten im TV 2 erfolgreich Nanodrähte verschiedener Durchmesser und Formen hergestellt werden. Eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung war durch schlechte Haftungseigenschaften der Schichten nicht möglich.

Zentrale Aufgabe des Projekts war die thermoelektrische Charakterisierung der auf verschiedene Weise hergestellten Schichten. Die Vermessung sehr dünner Schichten bedarf einer teilweise aufwendigen Probenpräparation. Im Fokus standen dabei Mesastrukturen und freistehende Dünnschichten.

Mit einer Mesastrukturierung ist die elektrisch anisotrope Charakterisierung der Proben durch das modifizierte *transmission line model* möglich. Die weiter unten beschriebenen Berechnungen haben dabei gezeigt, dass die Anforderungen der Strukturierung an die gerätetechnischen Grenzen der Kontaktlithographie stoßen. In den Vorversuchen zur Herstellung von Strukturen für die thermoelektrische Charakterisierung wurde die Machbarkeit zunächst mit dem Einlagen-Positiv-Resist AR-P 5350 mit dem Haftvermittler AR 300-80 (beides Fa. Allresist) gezeigt. Diese wurden mittels Spin-Coating aufgebracht und auf einer Hotplate getrocknet. Nach erfolgter Belichtung mittels des Mask-Aligners MJB-3 (Fa. Karl-Suess) im Hartkontakt und Entwicklung mittels AR 300-26 (Fa. Allresist) wurden die Proben mit Chrom bedampft und die bedampften Lackschichten abgelöst. Mit diesen Proben wurde die Mesastrukturierung mittels plasmaunterstützten, reaktiven Ionenätzens (ICP-RIE) in einem Plasmalab 100 System (Fa. Oxford Instruments Plasma Technology) getestet. Die idealen Parameter und Ätzraten wurden für einen  $C_4F_8$ -Fluss von 50sccm/min, einen  $SF_6$ -Fluss von 25sccm/min bei einer RF-Leistung von 30W und ICP-Leistung von 600W gefunden. Der finale Prozess wird im AP 2.1 beschrieben.

Eine andere Methode zur thermoelektrischen Charakterisierung, insbesondere zur anisotropen Messung des Seebeck-Koeffizienten, ist ein freistehender Dünnschicht. Dazu wird das Substrat durch Ätzen entfernt. Dies kann nur sicher durch selektives Ätzen erfolgen, weshalb hier das nasschemische Ätzen untersucht wurde. Im Rahmen einer Masterarbeit wurde dazu die in Abb. II.2 dargestellte Ätzapparatur entwickelt. Sie dient dem rückseitigen Abtrag des Substrates. Dadurch wird ein direkter messtechnischer Zugang zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten realisiert. Bei geeigneten Substraten liegt im Ergebnis der Dünnschicht, z.B. das Supergitter frei vor und kann beidseitig kontaktiert werden.

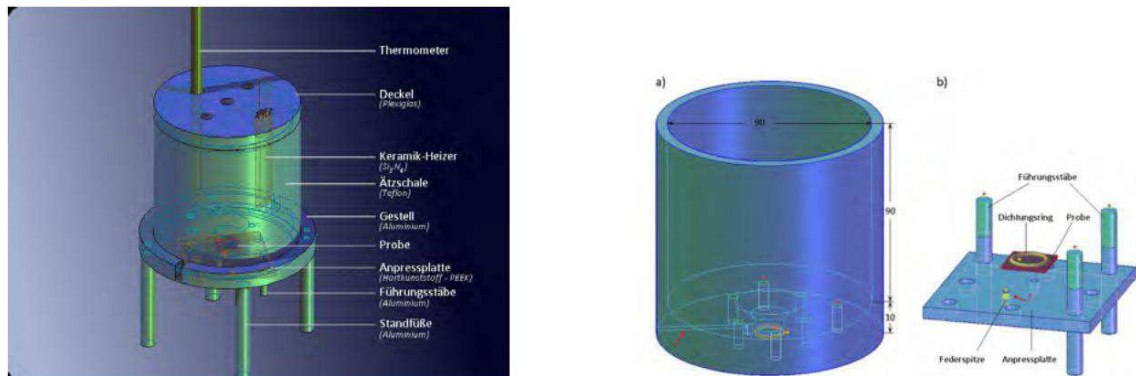


Abb. II.2: Schematische Darstellung der Ätzapparatur [31]. Links: Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus mit Gestell. Rechts: Schematische Darstellung des Reaktionsgefäßes (a) und des Probenhalters (b).

Wesentliche Anforderung an ein gutes Ätzprofil ist eine exakt geregelte Temperatur. Realisiert wurde dies durch ein Thermometer und einen, gegen die verwendeten Chemikalien resistenten, Keramikheizer. Um nur die Rückseite der Probe in Kontakt mit dem Ätzbad zu bringen, wurde eine abgedichtete Probenhalterung entwickelt, mit welcher die Probe unter dem Ätzbad montiert wird. Dies hat weiterhin den Vorteil, dass entweichende Gase ungehindert nach oben aufsteigen können. Für die gleichbleibende Qualität des Ätzbades sorgt ein starker Rührer.

Die Proben haben üblicherweise eine Substratdicke von  $625\mu\text{m}$ . Dieses wurde zunächst auf  $200\mu\text{m}$  mechanisch abgedünnt und poliert. Darauf wurde mittels photolithographischen Lift-Off-Prozess eine Cr-Maske aufgebracht. Dies war nötig, da die benötigte negative Struktur nicht mit einer Schattenmaske bedampft werden kann. Die Cr-Schicht schützt das Substrat vor der Ätzlösung. Zur besseren Haftung wurde diese bei  $250^\circ\text{C}$  in Reinraumluft für 5min geheizt. Der nasschemische Ätzprozess wurde einerseits mit reiner KOH, andererseits mit  $\text{KOH} + \text{Sb}_2\text{O}_3$  als *Surfactant* durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss von Ultraschall untersucht. Als wesentliche Zielstellungen wurden Ätzrate und Oberflächenqualität bei variiertem Temperatur ermittelt.

Die wesentlichsten Ergebnisse sind in Abb. II.3 und Abb. II.4 gezeigt. Für ein Ätzbad aus reiner KOH mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  als Surfactant wurde unter Einwirkung von Ultraschall eine mittlere Rauigkeit  $R_A < 2\text{ nm}$  erzielt. Unter diesen Bedingungen ist keine weitreichende mechanische Politur der Probe nötig, da das Ätzbad zeitgleich zur Tiefenätzung zur Oberflächenpolitur beiträgt. Es konnte somit gezeigt werden, dass eine Freilegung dünner Schichten prinzipiell mit allen Si-basierten Substraten möglich ist.



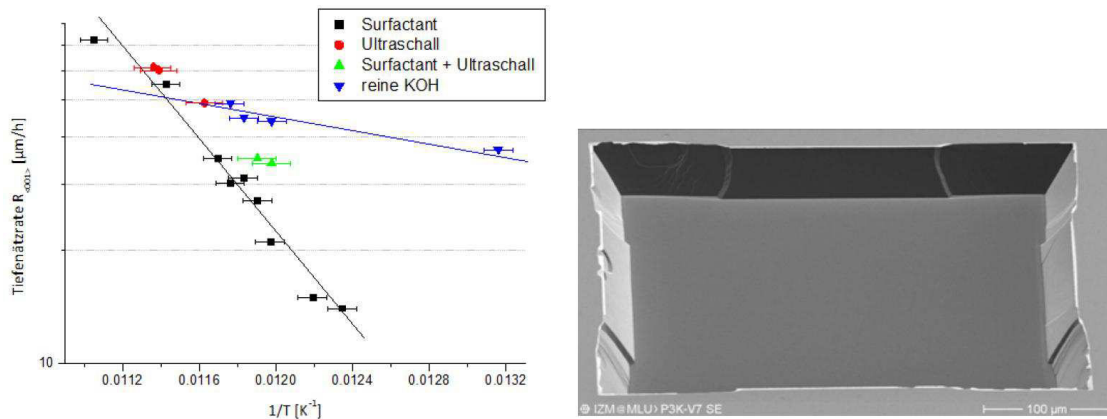


Abb. II.3: Untersuchung der Tiefenätzrate in Abhängigkeit zur Temperatur. Links ist die Tiefenätzrate in  $\langle 001 \rangle$  mit reiner KOH mit und ohne Ultraschall sowie unter Zugabe von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  als Surfactant dargestellt. Rechts ist eine zugehörige SEM Aufnahme einer mit KOH/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und Ultraschall geätzten Probe abgebildet.

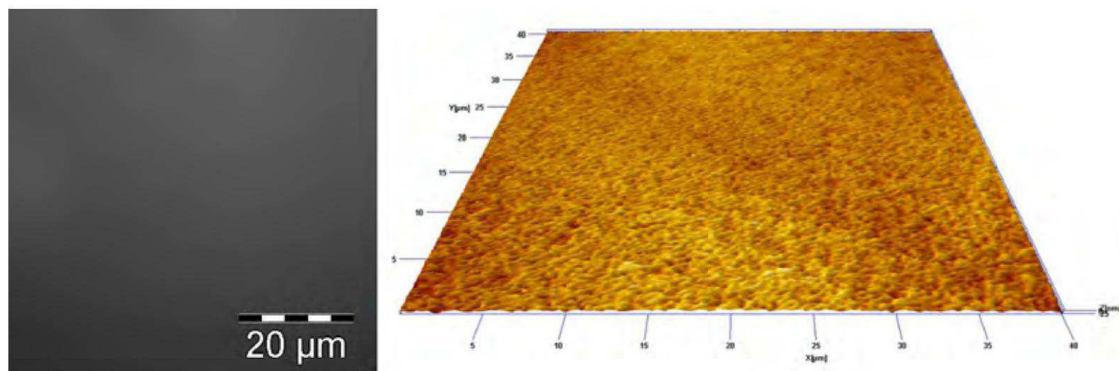


Abb. II.4: Oberflächenmorphologie durch Ätzung mit KOH/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  im Ultraschallbad. Dies stellt das beste erzielte Ergebnis dar. Links: SEM-Aufnahme Rechts: AFM-Messung einer  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ -Fläche.

Transportmessungen benötigen eine wohldefinierte Proben- und Kontaktgeometrie. Dies gilt insbesondere für dünne Schichten, bei denen Messungenauigkeiten schnell entscheidenden Einfluss nehmen. Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit in sehr dünnen Filmen findet typischerweise die  $3\omega$ -Methode Anwendung. Dazu muss auf den elektrisch isolierten Film ein Bolometerstreifen aufgebracht werden.

Die elektrische Isolierung erfolgte durch eine  $\text{AlO}_x$ -Schicht, welche mittels Atomlagenabscheidung (ALD) auf die zu vermessende Schicht aufgetragen wurde. Eine ausreichende und verlässliche elektrische Isolation war bei Schichten von 100nm gegeben. Auf diese Isolationsschicht wurde ein Bolometerstreifen mittels Lift-off-Prozess abgeschieden. Dieser stellt einen mikroskopischen Metallstreifen dar, an dem vier Kontakte angebracht sind. Er dient sowohl als Heizer als auch als Temperaturfühler. In Abb. II.5 ist ein Bolometerstreifen dargestellt. Der Metalldünnfilm, den der Bolometerstreifen darstellt, wurde mittels Elektronenstrahlbedampfung abgeschieden und bestand aus 10nm Cr als Haftvermittler und 90nm Au.

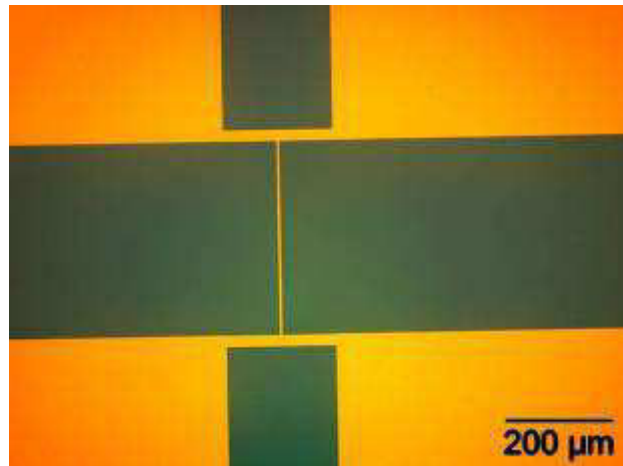


Abb. II.5: Lichtmikroskopische Darstellung eines Bolometerstreifens zur Messung der thermischen Leitfähigkeit mittels der  $3\omega$ -Methode. Er wird als sehr dünne Schicht auf die Probe aufgetragen, so dass er als zweidimensional betrachtet werden kann. Er weist dabei die Breite  $2b$  und die Länge  $l$  auf.

Im Vergleich zu seiner Breite  $2b$  und Länge  $l$  ist diese Dicke im Modell zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit vernachlässigbar. Daraus erwächst der Anspruch eines homogenen und flachen Metallfilms. Dies stellte eine besondere Herausforderung dar, da einlagige Lift-off-Prozesse bei einer Lackentwicklung mit zu geringem Unterschnitt zu nach oben abstehenden Rändern neigen. Diesem Problem konnte letztlich nur durch die Anwendung eines zweilagigen Lift-Off-Prozesses entgegengewirkt werden. In Abb. II.6 ist ein fehlgeschlagener Bolometerstreifen gezeigt, bei dem am Rand eine Schichtdickenerhöhung auftritt.



Abb. II.6: Links: Querschnittsmessung eines Bolometerstreifens mittels Atomkraftmikroskopie (AFM). Bei diesen Streifen ist der Rand erhöht, da im Lift-Off-Prozess ein unzureichender Unterschnitt nach der Lackentwicklung an den Strukturrändern vorlag. Rechts: SEM-Aufnahme eines fehlgeschlagener Lift-off-Prozesses. Die Abstehende Struktur lag zuvor auf der schrägen Randfläche des Photolacks.

Die Untersuchung und Herstellung geeigneter Strukturen erfolgte am IZM, unterstützt durch einen Diplomanden [32]. Dabei wurden alle beeinflussbaren Parameter der Photolithographie (Lackdicke, Belichtungszeit, Entwicklungszeit) variiert. Für große Belichtungs- und Entwicklungszeiten ließ sich mit dem anvisierten Lack AR-P 5350 (Fa. Allresist) eine geeignete Lackstrukturierung mit ausreichendem Unterschnitt (*Undercut*) erzielen. Die entstandenen Strukturen waren allerdings  $1,5\mu\text{m}$  breiter als auf der Kontaktbelichtungsmaske. Um eine Maskenkongruente Strukturübertragung zu



ermöglichen wurde schließlich zu dem Zweilagensystem, bestehend aus der Polymerschicht AR P 5480 und dem Positivresist AR P 3540 (beides Fa. Allresist), übergegangen. Durch das isotrope Auflösen der Polymerschicht bei dem Entwicklungsschritt des Photolackes können hier beliebige Unterschnitte eingestellt werden. Durch hohe Ausheiztemperaturen ( $>150^{\circ}\text{C}$ ) des Copolymers kann die Auflösungs geschwindigkeit gesenkt werden und bei gleichem Unterschnitt der Lack breiter entwickelt werden. So lässt sich stets eine maskenkonforme Strukturübertragung durch Einstellung der Lack- und Polymerdicke, der Ausheiztemperatur des Polymers, der Belichtungs- und Entwicklungszeit erreichen, auch wenn mit fort dauernder Lagerung die Eigenschaften der Prozesschemikalien schwanken.

Zur Messung der Proben wurde ein steckbarer Probenhalter entwickelt. Dieser ist mit zwei Temperatursensoren PT100 und PT1000 ausgestattet. Diese dienen einerseits der Messung der durch den Bolometerstreifen verursachten Temperaturänderung, andererseits der Konstanthaltung der Temperatur während der Messung (Funktion als Heizer). Abb. II.7 zeigt eine schematische Darstellung des Probenhalters. Die Kontaktierung der Probe wurde auf verschiedene Art versucht. Als am besten geeignet stellte sich die Kontaktierung durch mit Leitsilber befestigten Silberdraht heraus. Dazu wurden die Bolometerstreifen mit  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  großen Kontaktpads versehen. Drahtbonden war ungeeignet, da die Fixierung durch Ultraschall die Gefahr des elektrischen Durchbruchs zum leitfähigen Dünnsfilm, welcher vermessen werden sollte, birgt.

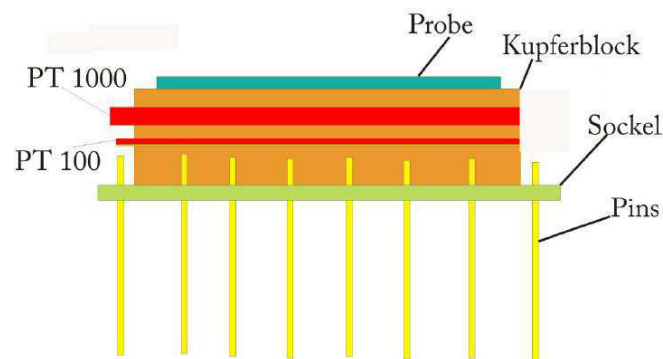


Abb. II.7: Schematische Darstellung des Probenhalters zur Messung der thermischen Leitfähigkeit.

## AP 2 Transportmessungen

Kernaufgabe war die Erweiterung der Messtechnik zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten in *cross-plane-Orientierung*. Die Schwierigkeit dabei besteht in dem Kontrast einer  $10^{-7} \text{ m}$  dicken Schicht auf einem  $10^{-4} \text{ m}$  dicken Substrat. Mit einem Beitrag von 0,1% liegt der Einfluss der Schicht damit in den üblichen Fehlerbereichen eines hochwertigen Messgerätes. Die Erhöhung des Einflusses der Schicht ist somit der wesentliche Schwerpunkt für die Vermessung der thermoelektrischen Größen.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in *cross-plane-Orientierung* wurde ein modifiziertes *transmission line model* herangezogen. Es beruht auf dem von Berger[29]

entwickelten Modell zur Bestimmung des Kontaktwiderstands. Die Idee liegt darin, dass bei zweifacher Messung der gleichen Probe eine Differenzberechnung zwischen zwei Kontaktwiderständen möglich ist. Beruht diese Differenz auf einem zusätzlich aufgebrachtem Dünnschicht, kann hieraus der Widerstand des Dünnschicht bestimmt werden. Dazu wird auf einer leitfähigen Schicht ein mesostrukturierter Dünnschicht kontaktiert.

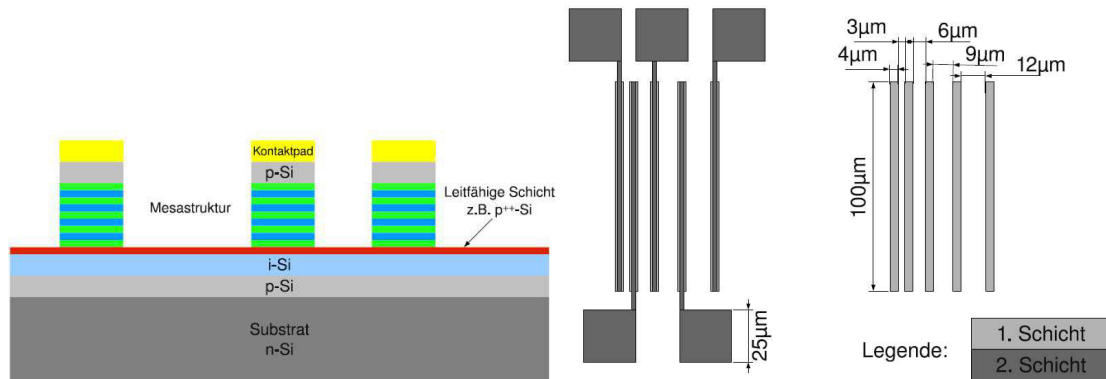


Abb. II.8: Schemata zur modifizierten TLM Messung. Links im Querschnitt und rechts in der maßstabsgetreuen Draufsicht.

In Abb. II.8 wird die verwendete Messstruktur schematisch gezeigt. Dazu werden zwei Proben benötigt. Die eine besteht aus dem Substrat mit der leitfähigen Schicht (im Folgenden Referenzprobe), die andere hat zusätzlich den zu untersuchenden Dünnschicht (im Folgenden Dünnschichtprobe). In diesem Vorhaben war bei den mittels MBE hergestellten Schichten der Bufferlayer die leitfähige Schicht. Da die Schichten ganzflächig aufgetragen wurden, musste die Messstrukturierung nachträglich aufgebracht werden, was weiter unten ausführlich dargestellt wird.

Die Verwendung dieser Messtechnik bietet den Vorteil, dass die Si-Planartechnik angewandt werden kann. Sämtliche Strukturierungsmaßnahmen erfolgen dabei im *top-down*-Verfahren. Der wesentliche Nachteil liegt allerdings in den Ansprüchen an die Messbarkeit. In ausführlichen Fehlerrechnungen und Simulationen wurden dabei geeignete Strukturgrößen und Anforderungen an die zu untersuchenden Schichten ermittelt. In Abb. II.9 ist das Messprinzip schematisch dargestellt. Gemessen wird der Gesamtwiderstand  $R_{i,j}$  zwischen zwei Kontakten

$$R_{i,j} = 2R_C + 2R_{SL} + 2R_{cc} + R_{BLi,j} \quad (\text{II.1})$$

Dabei ist  $R_C$  der Übergangswiderstand zwischen Metall und der darunterliegenden Schicht, der durch deren Dotierung maßgeblich beeinflusst wird. Folglich müssen die Dotierung des Bufferlayers und die der Übergangsschicht zwischen Kontakt und Dünnschicht identisch sein. Deshalb wurden die Dünnschichtproben zusätzlich mit einem 10nm dicken *Capping Layer* versehen, der von dem Dünnschichtwiderstand  $R_{SL}$  abzuziehen ist. Außerdem geht der Widerstand des Bufferlayers zwischen den

Kontakten *in plane*  $R_{BLi,j}$  und der Widerstandsbeitrag des Bufferlayers unterhalb des Kontaktes (Referenzprobe) bzw. unterhalb des Dünnsfilms (Dünnsfilmprobe) in die Messung ein. Da sich der Beitrag  $R_{BL}$  mit dem Kontaktabstand ändert, kann er durch Variation des Abstandes  $l$  mittels linearer Regression ermittelt werden.

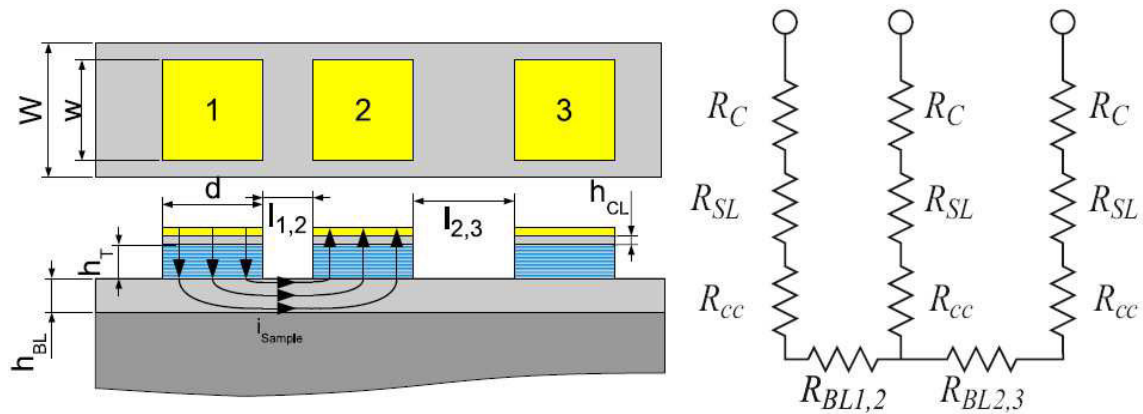


Abb. II.9: Strukturierte Probe zur Vermessung der elektrischen Leitfähigkeit cross plane mit Angabe relevanter physikalischer Größen.

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit senkrecht zur Substratoberfläche von Proben Abb. II.9 ergibt sich je nach Geometrie der Mesastruktur und in Abhängigkeit von den Verhältnissen der elektrischen Leitfähigkeit von SL-Schicht und Buffer-Layer ein nicht zu vernachlässigender Beitrag  $R_{cc}$  durch den „current-crowding“ Effekt. In Abb. II.10 sind entsprechende FEM-Simulationen dargestellt. Die Farbskala stellt das elektrische Potential in der Probe dar. Der Verlauf der Stromlinien ist durch die roten Linien dargestellt. In Abb. II.10 (links) wurde eine Kontaktbreite von  $1 \mu\text{m}$  und ein Abstand zwischen zwei Mesastrukturen von  $6 \mu\text{m}$  gewählt.

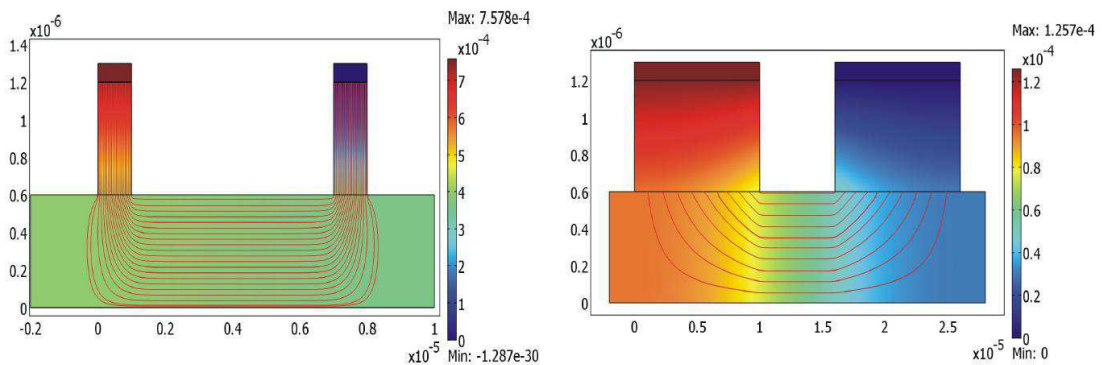


Abb. II.10: FEM- Simulation zur Strom-Spannungsverteilung in einer Probe nach der TLM-Methode. Die Breite der Mesastrukturen beträgt  $1 \mu\text{m}$  (links) bzw.  $10 \mu\text{m}$  (rechts), der Abstand  $6 \mu\text{m}$  [33].

Die elektrische Leitfähigkeit des Buffer Layers beträgt  $1/(0.026 \Omega \text{ cm})$ , die der Übergitterstruktur  $1/(5.9 \Omega \text{ cm})$ . In Abb. II.10 (rechts) ist das Ergebnis der FEM-Simulation für eine Mesastrukturbreite von  $10 \mu\text{m}$ , bei sonst unveränderten Parametern

für die elektrischen Leitfähigkeiten und Abstände, dargestellt. Bei einer Kontaktbreite von  $1\ \mu\text{m}$  findet der überwiegende Spannungsabfall in den Mesastrukturen statt. Dadurch ist der gemessene Gesamtwiderstand durch den Widerstandsbeitrag der Mesastrukturen, und somit durch die Übergitterstruktur, dominiert. Für Mesastrukturbreiten von  $10\ \mu\text{m}$  (Abb. II.10) findet ein Spannungsabfall im Buffer-Layer statt, welcher im Größenordnungsbereich des Spannungsabfalls in den Mesastrukturen liegt. Des Weiteren erkennt man, dass in den Mesastrukturen der Spannungsabfall zusätzlich zur cross-plane Richtung einen Anteil in in-plane Richtung enthält. Eine genaue Analyse des Spannungsabfalls im Buffer Layer zeigt, dass das elektrische Potential unterhalb der Mesastrukturen nicht-linear mit dem Abstand verläuft (siehe Abb. II.11). Damit enthält der Widerstandsbeitrag des Buffer Layers zwischen zwei benachbarten Mesastrukturen einen linearen Anteil  $R_{BL}$ , sowie einen nicht linearen Anteil  $R_{cc}$  unterhalb der Mesastrukturen. Dieser nicht-lineare Anteil nimmt mit zunehmender Mesastrukturbreite  $d$  zu. Wird diese Nicht-Linearität bei der Auswertung der Messwerte vernachlässigt, d.h. es wird unterhalb der Mesastrukturen ein linearer Spannungsabfall angenommen, entsteht ein systematischer Fehler, der mit zunehmender Mesastrukturbreite zunimmt. Für Mesastrukturen mit  $d = 1\ \mu\text{m}$  beträgt dieser Fehler ca. 5%, für Breiten von  $10\ \mu\text{m}$  beträgt der Fehler bereits 30% (Abb. II.12).

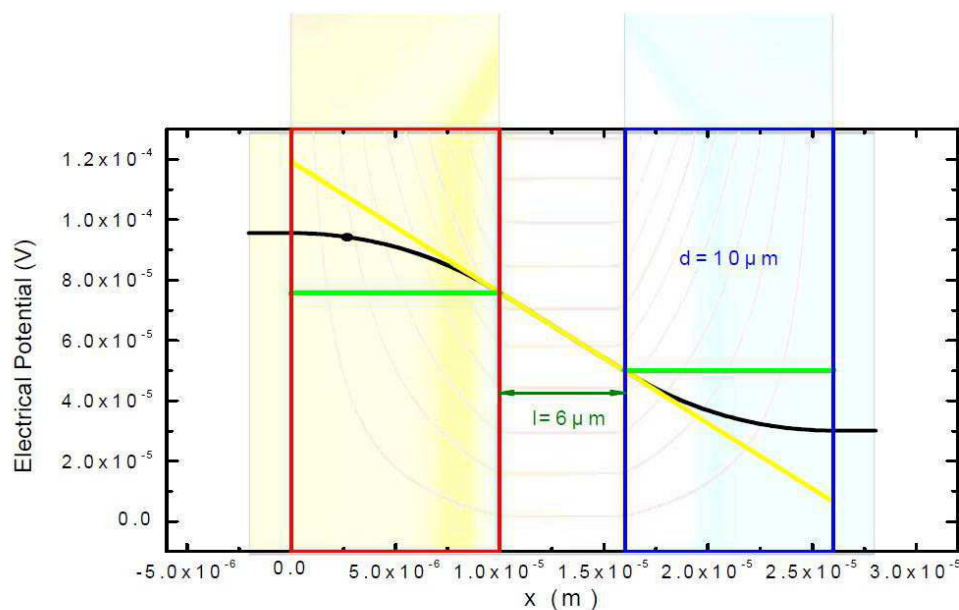


Abb. II.11: Verlauf des elektrisches Potential (schwarze Linie) in der Pufferschicht zwischen zwei Mesastrukturen für eine Breite von  $10\ \mu\text{m}$  und einen Abstand von  $6\ \mu\text{m}$ . Des Weiteren sind die zwei Grenzfälle zum Verlauf des elektrischen Potentials eingezeichnet. Die grüne Linie betrachtet den Fall, dass kein Spannungsabfall unter den Mesastrukturen stattfindet, die gelbe Linie hingegen geht von einem linearen Spannungsabfall unter den Mesastrukturen aus [33].

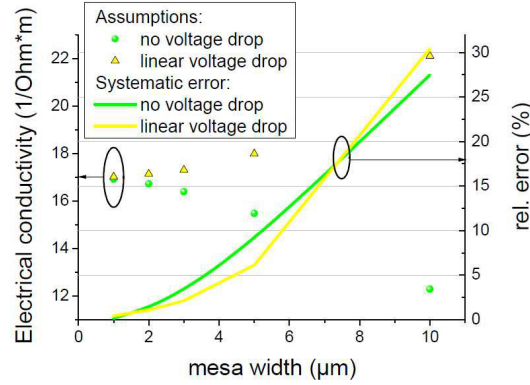


Abb. II.12: Systematischer Fehler und berechnete elektrische Leitfähigkeit für die zwei Grenzfälle: grün: kein Spannungsabfall unter der Mesastruktur, gelb: linearer Spannungsabfall unter der Mesastruktur in der Pufferschicht. Der in den Simulationen angenommene Wert für die dünne Schicht beträgt  $\sigma=17 \text{ } (\Omega \text{ m})^{-1}$  [33].

Auf Grundlage der erstellten FEM-Simulationen an verschiedenen breiten Mesastrukturen war es möglich einen Zusammenhang zwischen den einzelnen Größen herzustellen und den Widerstand  $R_{cc}$  analytisch zu berechnen.

Setzt man alle in (II.1) gezeigten physikalischen Größen in die entsprechenden Widerstände ein, so lässt sich zu sämtlichen Proben aus den einzelnen Teilvorhaben der erwartete Messwert berechnen. Auch der Messfehler lässt sich durch GAUß'sche Fehlerbetrachtung berechnen.

$$\begin{aligned}
 R(h_T, l_{ij}) &= 2 \frac{\rho_c}{dw} + 2 \frac{\rho_{SLP} h_T}{dw} + \frac{\rho_{BL} l_{ij}}{h_{BL} W} + 2R_{cc} \\
 \Delta R &= \Delta d \frac{\partial R}{\partial d} + \Delta w \frac{\partial R}{\partial w} + \Delta W \frac{\partial R}{\partial W} + \Delta l \frac{\partial R}{\partial l} + \Delta h_T \frac{\partial R}{\partial h_T} + \Delta h_{BL} \frac{\partial R}{\partial h_{BL}} \\
 2R_{SL} &= R(h_T, 0) - R(0, 0) - \Delta R_{cc} \\
 \rho_{SLP} &= R_{SL} \frac{dw}{h_T}
 \end{aligned} \tag{II.2}$$

Durch den Vergleich des Erwartungswertes und der erwarteten Messungenauigkeit lassen sich die Anforderungen an die Proben im Vorfeld klären. Für die Si/Ge-Superlattices aus dem TV1 ergab sich dabei das in Abb. II.13 dargestellte Ergebnis. Für Proben aus anderen Teilvorhaben waren die Ergebnisse nicht geeignet, da sich die Schichten nicht nach dieser Methode präparieren lassen. Die Schichteigenschaften der mittels GLAD abgeschiedenen Proben ließen eine photolithographische Strukturierung nicht zu, da die Haftung der Schichten auf dem Substrat nicht ausreichend gegeben war.

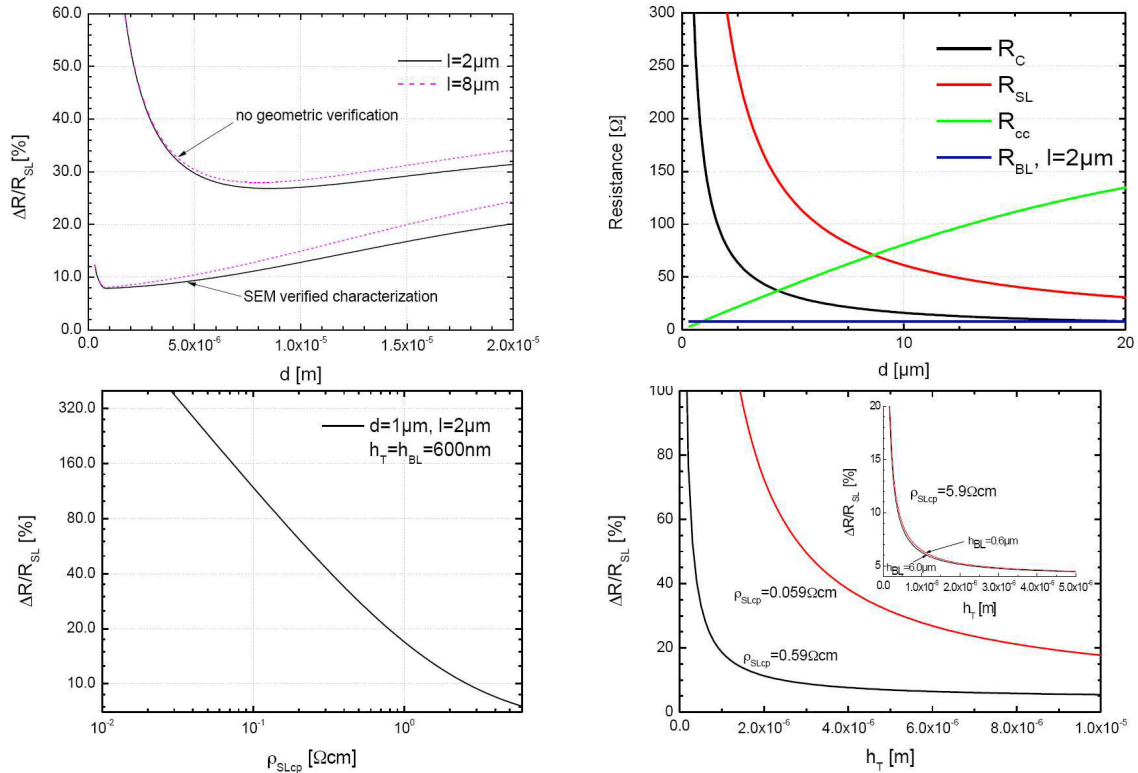


Abb. II.13: Erwartete Messfehler im Bezug zum erwarteten Superlatticewiderstand. Oben rechts sind weiterhin die erwarteten Widerstandsbeiträge aufgezeigt. Wenn nicht in der Abzissenachse variiert sind dabei  $h_T = h_{BL} = 600\text{nm}$ ,  $d = 1\mu\text{m}$ ,  $l = 2\mu\text{m}$ ,  $\rho_{SLcp} = 5,9\Omega\text{cm}$ .

Die berechneten Größen richten sich dabei nach den Möglichkeiten der verfügbaren Lithographie. In umfangreichen Untersuchungen wurden dabei die vor Ort vorhandenen Möglichkeiten der Kontaktierung und Strukturierung untersucht, unter anderem im Rahmen einer Diplomarbeit [38]. Schließlich fand die im Folgenden beschriebene, auf vier Lithographieschritte optimierte Variante, Anwendung: Zwei Probenserien (Referenzprobe und Dünnfilmprobe) wurden zunächst mit einem Negativlack AR-N 4340 1,4 $\mu\text{m}$  dick belackt. Die entwickelten Strukturen stellten die RIE-Ätzmaske für die erste Mesostrukturierung dar, welche die Breite  $W$  und Höhe  $h_{BL}$  definiert. In einem zweiten Lithographieschritt wurden, vermittels Lift-off-Prozess, die Kontakte der Dimensionen  $d$  und  $w$  aufgebracht. Für die untersuchten p-dotierten Proben waren dies goldbeschichtete Platinkontakte. Für die Superlatticeproben dienten diese gleichzeitig als RIE-Ätzmaske zur zweiten Mesostrukturierung der Tiefe  $h_T$ . Um eine Kontaktierung zu ermöglichen wurden die Oberflächen danach elektrisch isoliert. Dazu wurde eine  $\text{AlO}_x$ -Schicht mittels ALD aufgebracht. In einem dritten Lithographieschritt wurde diese durch Einwirkung von HF oberhalb der Kontakte entfernt. Als Ätzmaske diente der Photolack AR-U 4060 mit positiver Entwicklung. In einem letzten Lithographieschritt wurden die äußeren Kontakte durch einen Lift-off-Prozess aufgebracht. Als Beschichtung diente die Elektronenstrahlbedampfung. Zur Überwindung der Kanten wurde von drei Richtungen nacheinander bedampft. Das Ergebnis ist exemplarisch in Abb. II.14 gezeigt.



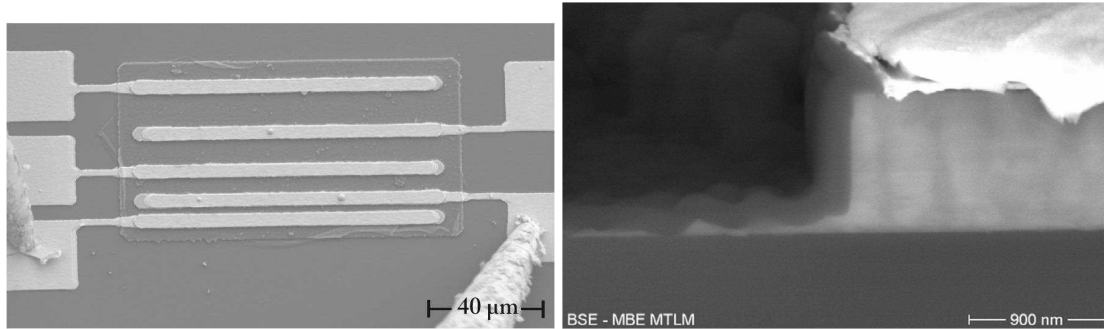


Abb. II.14: Strukturierte Superlatticeprobe zur Vermessung der elektrischen Leitfähigkeit eines Si/Ge-Superlattices cross plane. Links ist eine SEM-Draufsicht mit Messspitzen, rechts die SEM-Querschnittsabbildung im Rückstreukontrast dargestellt. Die Einzelschichten sind dabei deutlich zu erkennen.

Neben der Probenpräparation war auch der Aufbau von Messtechnik ein bedeutender Schwerpunkt dieses Arbeitspunktes. Um an zukünftige Aufgaben flexibel anpassbar zu sein wurde der Messplatz mit vier beweglichen Messspitzen als Kernstück ausgestattet. Diese werden durch x-y-z-Manipulatoren bewegt und können im Vorfeld in eine Halterung drehbar flexibel eingebracht werden. In Abb. II.15 sind Photographien des Messplatzes gezeigt. Die Temperierung der Proben erfolgte durch zwei Keramikheizer, welche auch einen Temperaturgradienten in der Probe *in plane* zulassen. Diese liegen auf einer gekühlten Kupferplatte, wodurch ein Aufheizen der gesamten Messapparatur unterbunden wird. Durch eine Mikroskopkamera können Kontaktpads ab  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  Größe angesteuert werden.

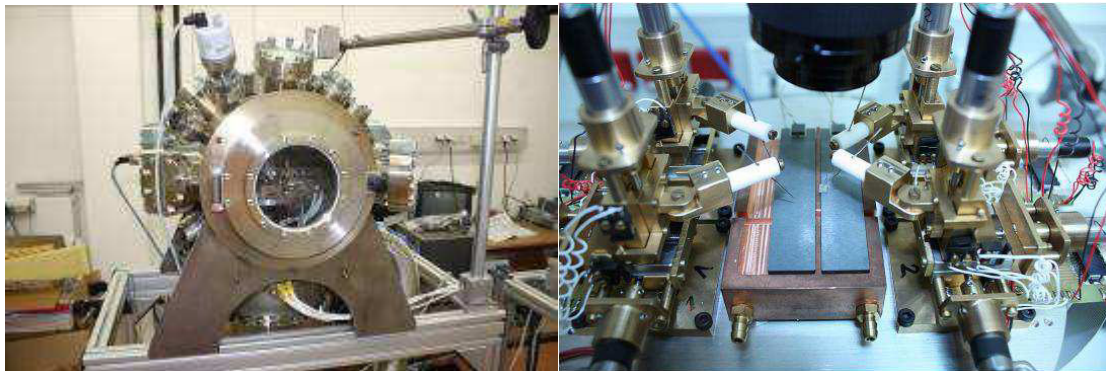


Abb. II.15: Photographie des Messaufbaus zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten cross plane vor Einbau in die Vakuummesskammer (rechts).

Der aufgebaute Messplatz ermöglicht damit die variable Messung thermoelektrischer Größen, insbesondere der elektrischen Leitfähigkeit. Die unerwartete Komplexität, insbesondere der verwendeten Messstrukturen, hat jedoch zu einer längeren Bearbeitungszeit geführt. Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten ist die im AP 1.2. dargestellte Abdünnungsmethode zur Erzeugung freistehender Filme geeignet. Eine derartige funktionsfähige Kontaktstruktur für cross-plane-Seebeckmessungen wurde im Zeitraum des Projekts allerdings nicht erfolgreich realisiert.

Hintergrund für die Entwicklung der Messtechnik war die umfangreiche thermoelektrische Charakterisierung von durch MBE und GLAD hergestellten Proben. Der letztlich nötige, in AP 2.1 beschriebene, präparative Aufwand, der so im Vorfeld nicht abgeschätzt werden konnte, machte es unmöglich eine Vielzahl an Systemen zu untersuchen. Außerdem blieb der Vergleich zwischen den Herstellungsmethoden GLAD und MBE aus, da nur aus dem TV 1 vermessbare Proben zur Verfügung standen. Die gelieferten GLAD-Proben hatten eine zur photolithographischen Präparation unzureichende Haftung des Dünnsfilms.

An den mittels MBE hergestellten Proben wurden Untersuchungen zum Seebeck-Koeffizienten  $S$  für eine *in-plane-Geometrie*, zur anisotropen elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und zur anisotropen thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$ . Letztere wird im AP 3 behandelt. Weitere im Verbundprojekt hergestellte Probensysteme wurden auch thermoelektrisch untersucht, allerdings waren hier keine umfassenden Untersuchungen möglich.

Kernstück des Projekts ist die Untersuchung von Si/Ge-Superlattices. Es hat sich gezeigt, dass zur näheren Untersuchung der einzelnen Größen Proben speziell für die Messung zu entwerfen sind. Dies ist nötig, da die idealen Probenanforderungen für Messungen *in-plane-Messung* und *cross-plane-Messung* verschieden sind (siehe auch AP 2.1). Während bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit *in-plane* der Dünnsfilm elektrisch isoliert vorliegen muss, wird zur *cross-plane-Messung* eine leitfähige unterliegende Schicht benötigt.

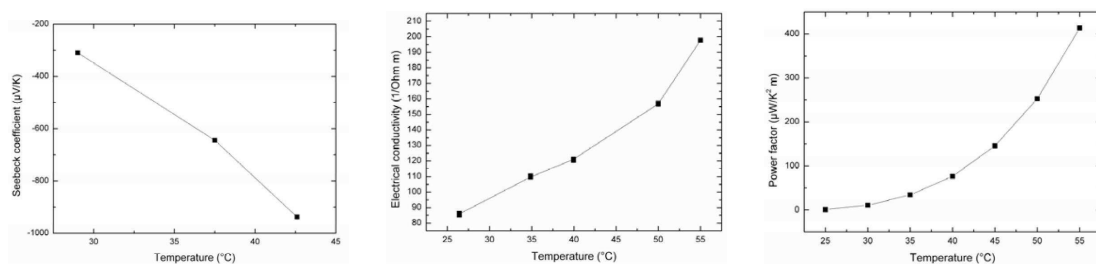


Abb. II.16: Thermoelektrische Charakterisierung eines Si(8nm)/Ge(0.5nm)-Superlattices mit Ni/Cr/Ni/Ag-Kontakten [34].

Zunächst wurden der Seebeck-Koeffizient  $S$  und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  der MBE-Proben in *in-plane*-Richtung bestimmt. In Abb. II.16 sind die Messergebnisse eines Si(8nm)/Ge(0.5nm)-Superlattice gezeigt. Der Dünnsfilm hatte insgesamt jeweils 5 Si und Ge Schichten. Der resultierende Powerfaktor ist im rechten Graph dargestellt. Aus ihm kann die Leistungsfähigkeit des thermoelektrischen Materials abgelesen werden. In einem nächsten Schritt wurde die Anzahl der Si/Ge-Lagen erhöht. Auf ein *n*-leitendes Substrat wurden dazu ein Bufferlayer aus *p*-Si und *i*-Si abgeschieden. Dadurch war die elektrische Isolation zum Substrat ausreichend sichergestellt. Als Schicht wurde einerseits ein 30 lagiges Si(10nm)/Ge(0.5nm) SL abgeschieden, andererseits ein identisch dicker *p*-Si-Layer. Die Dotierungen waren identisch mit  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und wurden mittels TOF-SIMS (Time-of-flight-Sekundärionenmassenspektrometrie) am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik in Halle bestimmt. Die Messergebnisse sind in Abb. II.17 abgebildet. Dabei ist einerseits ein Unterschied in der elektrischen



Leitfähigkeit beider Schichten feststellbar, andererseits bekräftigen die TOF-SIMS-Resultate die Vermutung, dass durch eine gewisse Diffusion der Si und Ge Atome keine vollständige Trennung der Si/Ge-Schichten möglich ist. Die resultierenden Seebeck-Koeffizienten liegen nicht im erwarteten Bereich und lassen einen Einfluss der weiteren Schichten im Schichtstapel erkennen. Zur *in-plane*-Messung des Seebeck-Koeffizienten müssen die Schichten idealerweise freiliegend oder auf SiO<sub>x</sub> vorliegen. Deshalb sollten Schichten auf SOI-Wafern untersucht werden. Während der Projektlaufzeit wurden zwar erste Schichten am MPI Halle erfolgreich zum Ende der Projektlaufzeit hergestellt, Messungen konnten aber nicht mehr realisiert werden.

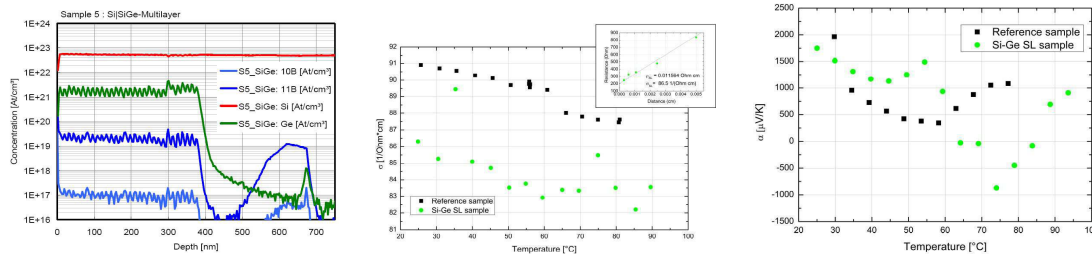


Abb. II.17: Thermoelektrische Charakterisierung eines 30-lagigen Si(10nm)/Ge(0.5nm)-SL und einer 315nm dicken Si-Schicht. Links ist das mittels TOF-SIMS untersuchte Dotierungsprofil gezeigt [35].

Nach umfangreichen Struktur- und Fehlerberechnungen wurde die elektrische Leitfähigkeit in *cross-plane-Orientierung* schließlich an einem mittels MBE gewachsenem 171-lagigen Si(1.5nm)/Ge(2.0nm) SL vermessen. Für ein solches SL sollten sich die besten thermoelektrischen Eigenschaften ergeben [30]; bei einer Dotierung von 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> soll *ZT* bei 1.25 liegen. Da der Messfehler damit aber sehr groß wird, wurden die Dotierungen hier niedriger gewählt. Auf ein n-Si-Substrat wurde ein p-dotierter BL mit 600nm Dicke aufgewachsen. Seine Dotierung betrug B:10<sup>19</sup>. Auf die Dünnschichtprobe wurde zusätzlich das benannte SL mit einer Dotierung B:10<sup>17</sup> und ein 10nm dicker Capping Layer B:10<sup>19</sup> aufgewachsen. Die mesastrukturierten Proben waren mit Pt(20nm)Au(20nm)-Kontakten versehen und Kontaktpads aus Au wurden davon abgeleitet. Der spezifische Widerstand des SL in *cross-plane-Orientierung* wurde zu  $\rho_{SLcp} < 8.23\Omega\text{cm}$  bei Raumtemperatur bestimmt (siehe Abb. II.18).

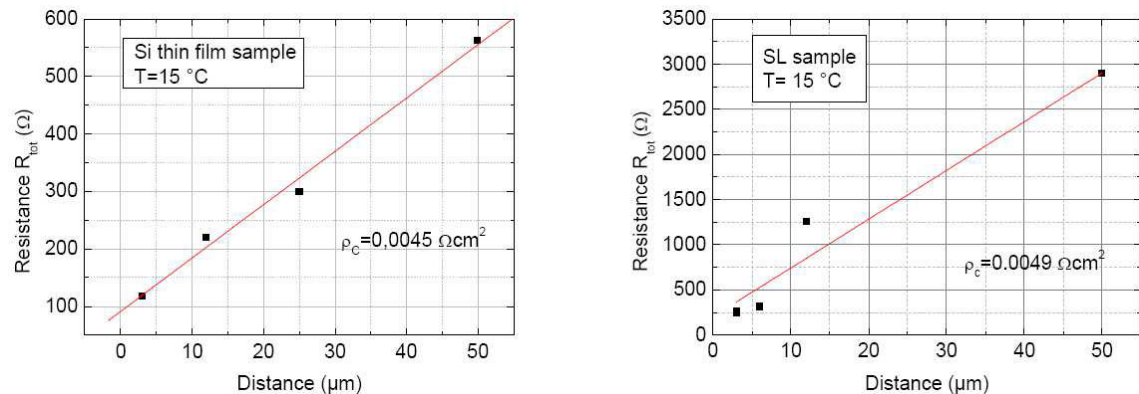


Abb. II.18: Messergebnisse der Vermessung der elektrischen Leitfähigkeit cross plane. Aus den Daten wird der spezifische Widerstand cross plane nach (II.1) bestimmt[33] [39].

Neben der *cross-plane*-Charakterisierung wurden auch *in-plane*-Charakterisierungen vorgenommen. Durch den Einfluss des Bufferlayers auf das Ergebnis können sie nur als vergleichende Messung gewertet werden. In Abb. II.19 sind die Ergebnisse gezeigt. Dabei ist deutlich der Einfluss des SL auf den Seebeck-Koeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit zu erkennen.

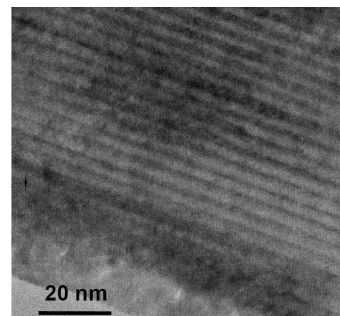
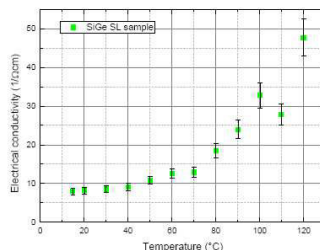
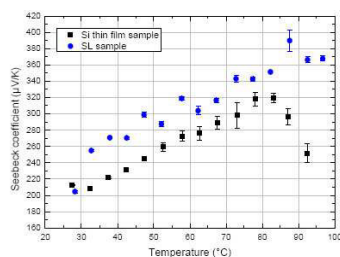


Abb. II.19: *In plane* Messergebnisse und TEM-Querschnittsaufnahme des untersuchten 171 Si(1.5nm)/Ge(2nm)-SL [34].

Tab. II.1: *Vom TV 2 bereitgestellte a-Ge:H:B-Schichten, mit Wasserstofffluss  $f_{H_2}$  und der Temperatur der Bor-Effusionszelle  $T_B$ . Die grau hinterlegten Proben konnten aufgrund ihrer Haftung nicht prozessiert werden.*

Name	$f_{H_2}$ [sccm]	$T_B$ [°C]
H-Ge45	0.1	1500
H-Ge46	0.1	1600
H-Ge47	0.1	1700
H-Ge48	0.1	1800
H-Ge49	0.0055	1700
H-Ge50	0.02	1700
H-Ge51	0.2	1700

Im TV2 wurde als Depositionsverfahren die Glanzwinkeldeposition (GLAD) angewandt. Die Schichthaftung ließ jedoch nur die Untersuchung von Einzelschichten zu. Die Problematik liegt in dem mit Photolithographie verbundenen Einsatz von Chemikalien. Auch Schutzabdeckungen der Schicht führten zu keinem Ergebnis, da auch das Ablösen von Fremdschichten zum Abtrag der Dünnschicht führte. An den in Tab. II.1 aufgeführten Schichten wurden einerseits elektrische *in plane* Charakterisierungen, sowie Hallmessungen zum Bestimmen der Ladungsträgerkonzentration durchgeführt. Dazu wurden sie in 50K-Schritten thermisch nachbehandelt. Da es sich bei den 500nm dicken Schichten um a-Ge:H:B-Schichten auf thermisch oxidierten Si-Substraten handelt wird hier ein Einfluss auf die Ladungsträger erwartet. In Abb. II.20 sind die Messergebnisse aufgeführt. Bei einer thermischen Nachbehandlung oberhalb 100°C ist ein signifikanter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichbleibender Ladungsträgerkonzentration zu erkennen. Folglich wird die Ladungsträgerbeweglichkeit durch eine solche Nachbehandlung erhöht. Dies sollte weiter untersucht werden, neue vermessbare Proben konnten jedoch nicht hergestellt werden.

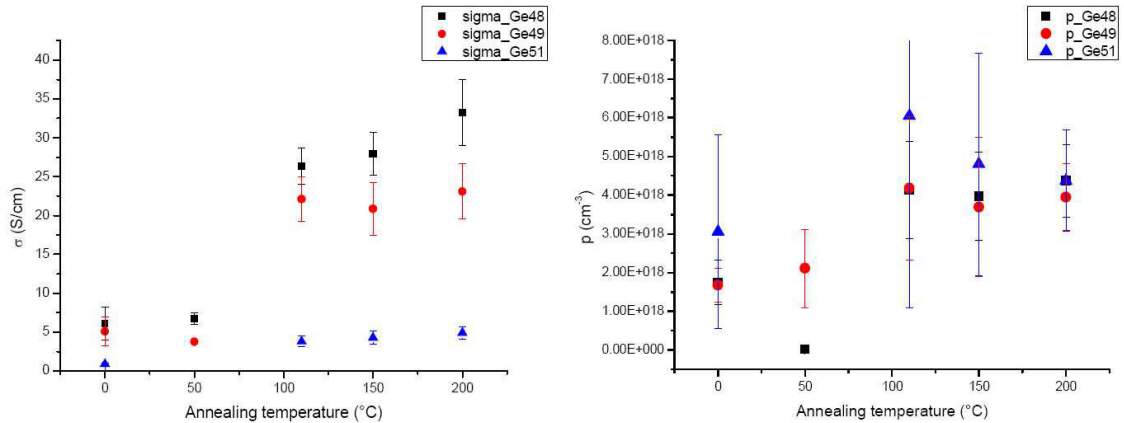


Abb. II.20: Elektrische Charakterisierung der Einzelschichten aus dem TV2.

Glanzwinkeldeposition und Molekularstrahlepitaxie sind in Hinblick auf die Verwertbarkeit der Ergebnisse aufgrund ihrer schwierigen Integration in die industrielle Bauteilfertigung keine geeigneten Verfahren. Vielversprechend scheint da die Schichtabscheidung durch Sputtern. Dabei war der Gedankengang, durch dotierte Sputterquellen dotierte Schichten durch Co-Sputtern der Dotieratome abzuschneiden. Zunächst wurden ein B:Si-Target und ein Sb:Ge-Target verwendet. Leitfähig waren jedoch nur abgeschiedene Germaniumschichten. Dies ist mit dem Masseverhältnis der Dotieratome zum Halbleiter korreliert. Der Wechsel des Si-Targets zu As:Si und der Einbau einer Heizung in die Sputteranlage führte zu leitfähigen Schichten. Nachtempern mittels *Rapid Thermal Annealing* (RTA) konnte die Leitfähigkeit der Schichten nochmals verbessern. Abb. II.21 zeigt exemplarisch Ergebnisse dieser Messungen. Eine genauere Darstellung der Ergebnisse wird bei AP 6 gegeben.

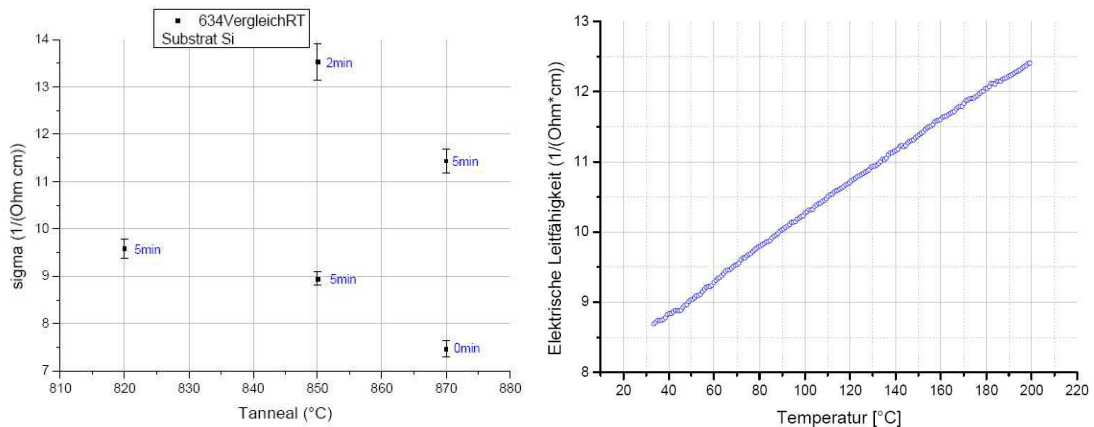


Abb. II.21: Links: Elektrische Leitfähigkeit gesputterter Siliziumschichten in Abhängigkeit zur Annealingtemperatur bei Raumtemperatur. Rechts: Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit einer 5min bei 890°C getemperten Probe mit einer insgesamt 621 nm dicken Si/Ge/Si-Schicht.

### AP 3 Thermische Leitfähigkeit

Eine Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von dünnen Schichten erfolgte im Projekt nach der  $3\omega$ -Methode. Ein entsprechender Messplatz konnte in Absprache mit

dem Projektpartner des TV 1 genutzt werden. Die Methode erlaubt es, sowohl die cross-plane als auch in-plane Wärmeleitfähigkeit von dünnen Schichten zu bestimmen. Im Folgenden soll die Messmethode und ihre Anforderungen noch mal kurz beschrieben werden. Zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von elektrisch leitenden dünnen Schichten ist es unabdingbar eine Referenzprobe mit gleichen Materialeigenschaften und Kontaktgeometrien zu verwenden. Auf beide Proben wird eine elektrisch isolierende Schicht abgeschieden. Die Dicke der Isolationsschicht sollte nach Möglichkeit sehr viel geringer, als die eigentlich zu vermessende Dünnschicht sein. Auf die Isolationsschicht wird ein Bolometerstreifen mittels Lithographie hergestellt. An die beiden äußeren Kontakte des Bolometerstreifens wird ein sinusförmiger Wechselstrom mit der Frequenz  $\omega$  angelegt, die beiden inneren Kontakte messen den Spannungsabfall  $U=U(\omega,3\omega)$ . Dabei ist der  $3\omega$ -Anteil im Messsignal proportional zur Temperaturänderung  $\Delta T$  im Bolometerstreifen. Die Messung von  $\Delta T$  ist dabei frequenzabhängig, zur späteren Auswertung sollte nur der lineare Bereich verwendet werden. Bei zu niedrigen Frequenzen kommt es zur Reflexion der thermischen Welle am Übergang am Probenhalter, da hier die Eindringtiefe größer ist, als die Dicke der Probe (siehe dazu Abb. II.22) [41] [42].

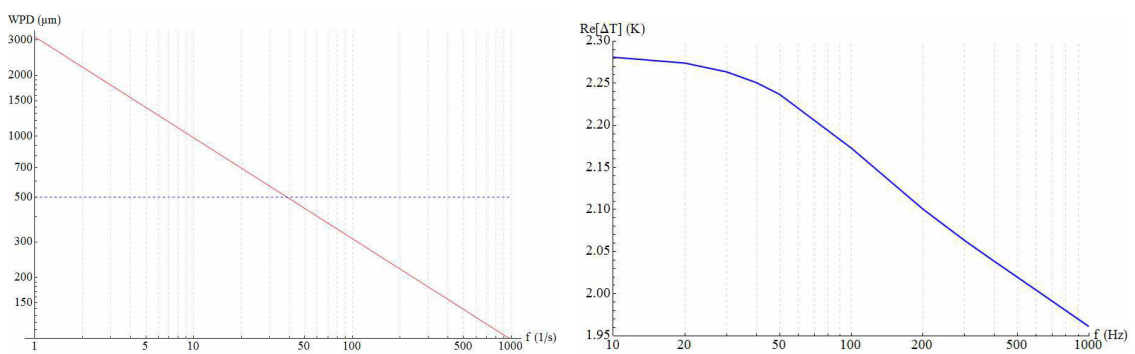


Abb. II.22: Links: Eindringtiefe (WPD) der thermischen Welle in das Substrat (rote durchgehende Linie), bei einer Substratdicke von  $d_{sub} = 500 \mu\text{m}$  (blaue gestrichelte Linie). Die Frequenz, bei der die thermische Welle das gesamte Substrat durchdringt, beträgt  $f_{min} = 35$  Hz. Rechts:  $\Delta T$  in Abhängigkeit von der Frequenz. Für Frequenzen  $f < f_{min}$  ist kein lineare Funktion mehr gegeben.

Der Bolometer dient somit gleichzeitig als Heizer und Temperatursensor. Die Temperaturänderung wird jedoch von der gesamten Probe (Substrat, Puffer-Schicht, Dünnschicht, Isolationsschicht, Bolometerstreifen) hervorgerufen. Damit wird die Notwendigkeit einer möglichst exakt gleichen Referenzprobe ohne Dünnschicht deutlich. Dies bezieht sich sowohl auf die einzelnen Schichtdicken, als auch auf die Bolometergeometrien. Durch Differenzbildung beider Messsignale erhält man den Beitrag der dünnen Schicht zur Temperaturerhöhung  $\Delta T_f$ . Ist die Breite des Bolometerstreifens  $2b$  sehr viel größer, als Schichtdicke  $d_f$  kann von einer eindimensionalen Wärmeleitung (senkrecht zur Oberfläche) ausgegangen werden. Die Wärmeleitfähigkeit berechnet sich dann nach (II.3)

$$\Delta T_f = \frac{P_1 d_f}{2b \kappa_{f1D}} \quad (\text{II.3})$$

Wobei  $P_1$  die Heizleistung pro Länge ist, und  $\kappa_{1D}$  die eindimensionale Wärmeleitfähigkeit ist [41]. Bei Materialien mit einer Anisotropie bezüglich der Wärmeleitfähigkeit ist es sinnvoll, sowohl die in- als auch cross-plane Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Dafür ist es notwendig, mindestens zwei verschieden breite Bolometerstreifen zu vermessen. Damit wird die Ausbreitung der thermischen Welle als zwei-dimensional betrachtet. Aus der gemessenen Temperaturänderung  $\Delta T_f$  kann mittels iterativer Lösung von (II.4) der exakte Wert für die cross-plane  $\kappa_{fy}$  und in-plane  $\kappa_{fx}$  Wärmeleitfähigkeit angegeben werden.

$$\Delta T_f = \frac{P_1 d_f}{2b \kappa_{fy}} C S \quad (\text{II.4})$$

$$C = 1 - \kappa_{fx} \cdot \kappa_{fy} / \kappa_s^2$$

$$S = 2 / \pi \int_0^\infty \frac{\text{Sin}^2 \alpha}{\alpha^3} \cdot \frac{\text{Tanh}(\alpha \cdot \beta_f)}{(1 + \sqrt{\kappa_{fy} \cdot \kappa_{fx} / \kappa_s} \cdot \text{Tanh}(\alpha \cdot \beta_f)) \cdot \beta_f} d\alpha$$

$$\beta_f = \sqrt{\kappa_{fx} / \kappa_{fy}} \cdot d_s / b$$

Hierbei ist C das Kontrastverhältnis der thermischen Leitfähigkeiten der dünnen Schicht  $\kappa_{fx}$ ,  $\kappa_{fy}$  und des Substrates  $\kappa_s$ .  $\beta_f$  spiegelt die Wärmespreizung in der dünnen Schicht wieder und bestimmt maßgeblich den Parameter S [42]. Die in AP 1 entwickelten Prozessschritte zur Lithographie wurden genutzt, um verschiedene Bolometerstrukturen herzustellen und anschließend auf ihre Eignung als Messkontakte zu testen.

Hinsichtlich der Messbarkeit und Messgenauigkeit ergaben sich somit folgende Schwerpunkte im Projekt zu bearbeiten:

- Durch die Messapparatur bedingt, mussten Bolometerstreifen hergestellt werden, welche einen Widerstand zwischen 2  $\Omega$  und 200  $\Omega$  besaßen. Für Widerstandswerte außerhalb dieses Bereiches war eine Messung nicht möglich. Weiterhin muss die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur eine nahezu lineare Funktion der Temperatur sein, d.h. der quadratische Anteil muss in der Größenordnung von  $10^{-5} \Omega/K^2$  liegen.
- Die gemessene Temperaturänderung  $\Delta T$  musste in der Größenordnung von 1 K liegen, um eine möglichst hohe Messgenauigkeit durch das Messsystem zu erhalten. Dies kann durch eine ausreichend hohe Heizleistung  $P_1$  erreicht werden. Dabei darf der Spannungsabfall U jedoch nicht mehr als 10 V betragen, sonst kommt es zur Beschädigung der Hardware des Messsystems.
- Wesentliche Voraussetzung war die Herstellung einer elektrisch isolierenden Schicht im Bereich von 100 nm.
- Die Abweichungen der Bolometerstreifengeometrien zwischen Referenzprobe und Dünnschichtprobe mussten möglichst gering ( $< 5 \%$ ) sein.

- Für die Bestimmung von in-plane und cross-plane Anteil mussten Bolometerbreiten verwendet werden, die im Rahmen einer möglichst hohen Messgenauigkeit einen ausreichend großen Unterschied in der Wärmespreizung aufwiesen.

Die Kalibrierung des Messsystems wurde anhand von Standard-Proben durchgeführt. Exemplarisch ist hier die Kalibrierung anhand von BK7 (Borsilikatglas von Schott) dargestellt. Die Probe wurde mit einem Bolometerstreifen (nominal:  $l=5000\mu\text{m}$ ,  $2b=25\mu\text{m}$ ) aus Gold bedampft. Aus optischen Messungen wurden die tatsächlichen Werte für Länge ( $l=5014.30\mu\text{m}$ ) und Breite ( $2b=22.51\mu\text{m}$ ) bestimmt. Gemessen wurde bei Normdruck von 300K bis 360K. Zuerst erfolgte die Widerstandskalibrierung des Bolometerstreifens (Abb. II.23). Der quadratische Anteil des Fits ist dabei  $1.9\cdot 10^{-5}$  und damit zu vernachlässigen. In Abb. II.24 sind die frequenzabhängigen Anteile des Realteils der Temperaturerhöhung  $Re(\Delta T)$  sowie die dazu gehörigen Fits. Der Fit wurde jeweils in den linearen Bereich der Messwerte gelegt. Als Fitfunktion wurde  $y=A-B \ln(x-c)$  mit  $c=0$  gewählt. Aus dem Anstieg B wurde mittels der Heizleistung  $P_1$  die Wärmeleitfähigkeit berechnet (Abb. II.25). Aus den Einzelwerten für jede Frequenz wurde der Mittelwert für jede Temperatur gebildet. In Abb. II.25 sind zusätzlich Referenzdaten mit angegeben. Im Vergleich zu den Referenzdaten ergeben sich Abweichungen von max.  $0.13\text{W}/(\text{m K})$  [43] und min.  $0.033\text{W}/(\text{m K})$  [44]. Vom Hersteller lagen keine Angaben zur Messgenauigkeit und verwendetem Messverfahren vor.

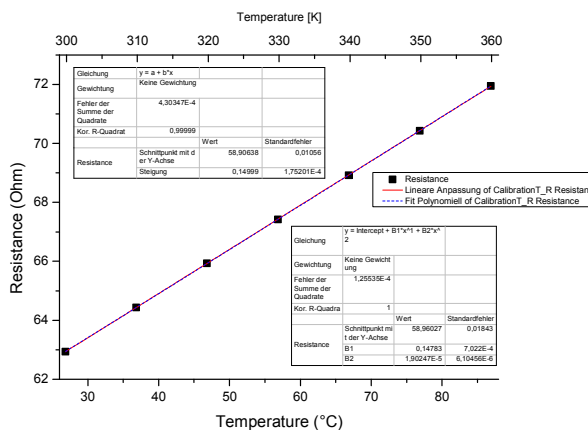


Abb. II.23: Kalibrierung des Bolometerstreifens, die rote Linie entspricht dem linearen Fit, die blaue Linie stellt den quadratischen Fit dar.

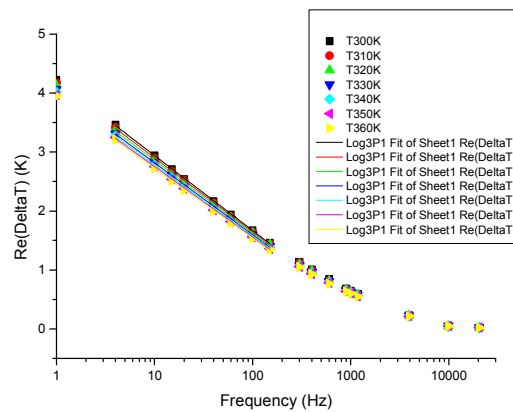


Abb. II.24: Realteil ( $\Delta T$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Temperaturen. Die farbigen Linien entsprechen den jeweiligen Fit.

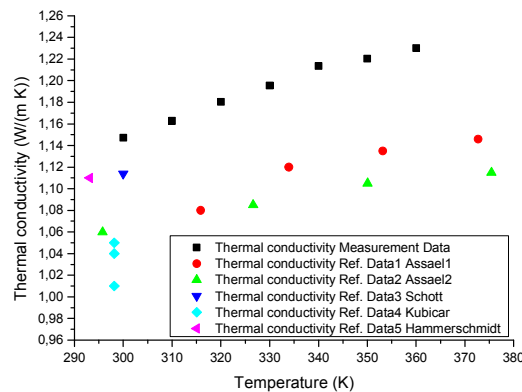


Abb. II.25: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, weiterhin sind Referenzdaten von Assael1 [45], Assael2 [46], Schott [44], Kubicar [43] und Hammerschmidt [47] mit angegeben.

Eine 2D-FEM Simulation wurde genutzt, um den Wärmefluss in einer anisotropen dünnen Schicht für verschiedene Bolometerstreifen zu simulieren. Ziel war es Streifenbreiten zu ermitteln, welche einen ausreichend großen Unterschied in der Wärmespreizung aufweisen, um eine sinnvolle Bestimmung des in-plane und cross-plane Anteils in der Wärmeleitfähigkeit zu gewährleisten. Die in der Simulation gewählten Materialparameter können der Tabelle II.2 entnommen werden. Die Konturdiagramme in Abb. II.26 zeigen die Temperaturverteilung in einer Probe für Streifenbreiten von  $3\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$ . Entscheidend ist dabei der Unterschied im Verhältnis der Wärmeflüsse  $q_x/q_y$  für unterschiedlich breite Bolometer (siehe Abb. II.27). Eine Integration über die Fläche nach (II.5) in in-plane Richtung liefert dabei den Wert der Wärmeleitung  $Q_x$ , die entsprechende Vorgehensweise wird für die Wärmeleitung in cross-plane Richtung gewählt. Zur Definition der entsprechenden Flächen  $A_1$  und  $A_2$  siehe Abb. II.28.

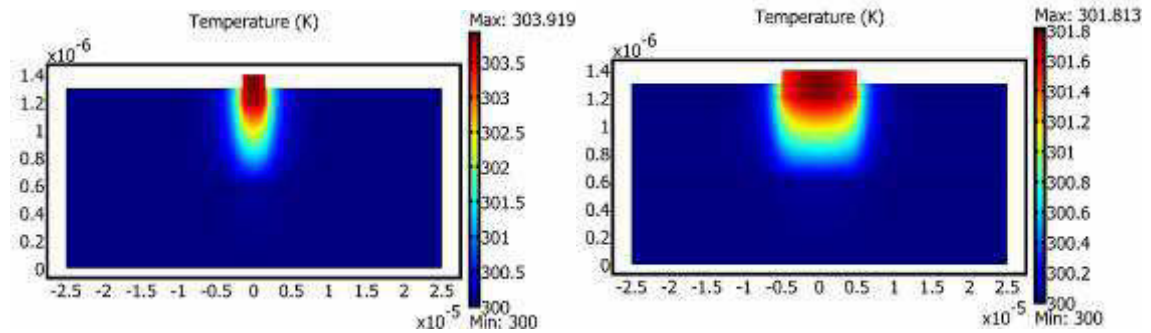
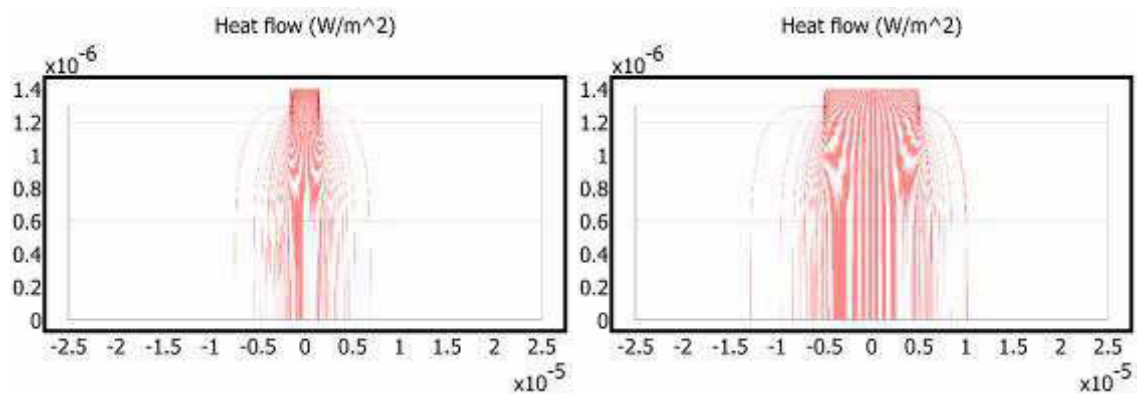


$$Q_x = \int q_x dA_1$$

$$Q_y = \int q_y dA_2$$
(II.5)

Tabelle II.2: Parameter für die 2D-FEM Simulation der Wärmeflüsse

Parameter	Wert
$d_{BL}$ (nm)	600
$d_f$ (nm)	600
$d_{Al2O3}$ (nm)	100
$d_{Bolo}$ (nm)	100
$\kappa_{BL}$ (W/(m K))	134
$\kappa_{fx}$ (W/(m K))	30
$\kappa_{fy}$ (W/(m K))	3
$\kappa_{Al2O3}$ (W/(m K))	40
$P_1$ (W/m)	100

Abb. II.26: Temperaturverteilung in der Probe für einen 3  $\mu\text{m}$  (links) und 10  $\mu\text{m}$  (rechts) breiten Bolometerstreifen.Abb. II.27: Wärmefluss in der Probe für einen 3  $\mu\text{m}$  (links) und 10  $\mu\text{m}$  (rechts) breiten Bolometerstreifen. Die Darstellung der Flusslinien ist dabei magnitudengesteuert, d.h. die Dichte der Flusslinien ist höher, wenn die Magnitude des Wärmeflusses größer ist.



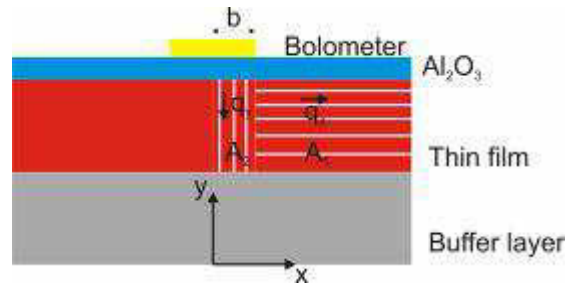


Abb. II.28: Zur Definition der Integrationsflächen  $A_1$  und  $A_2$  in (II.5).

Die Unterschiede in der Wärmeleitung in der in-plane Richtung innerhalb der Fläche  $A_1$  für beide Streifenbreiten sind durch die Konturdiagramme in Abb. II.29 dargestellt. Für den breiteren Streifen ist die dissipierte Wärme in x-Richtung wesentlich geringer als in y-Richtung. Das Verhältnis der in-plane und cross-plane Wärmeleitung  $Q=Q_x/Q_y$  beträgt 1.69 für den 3  $\mu\text{m}$  breiten Bolometerstreifen und 0.46 für den 10  $\mu\text{m}$  breiten Bolometerstreifen. Damit wurde gezeigt, dass Streifenbreiten innerhalb dieses Bereiches zuverlässige Messwerte liefern können. Die Masken zur Lithographie wurden dahingehend angepasst, um die Messung entsprechend der Simulationsergebnisse zu ermöglichen.

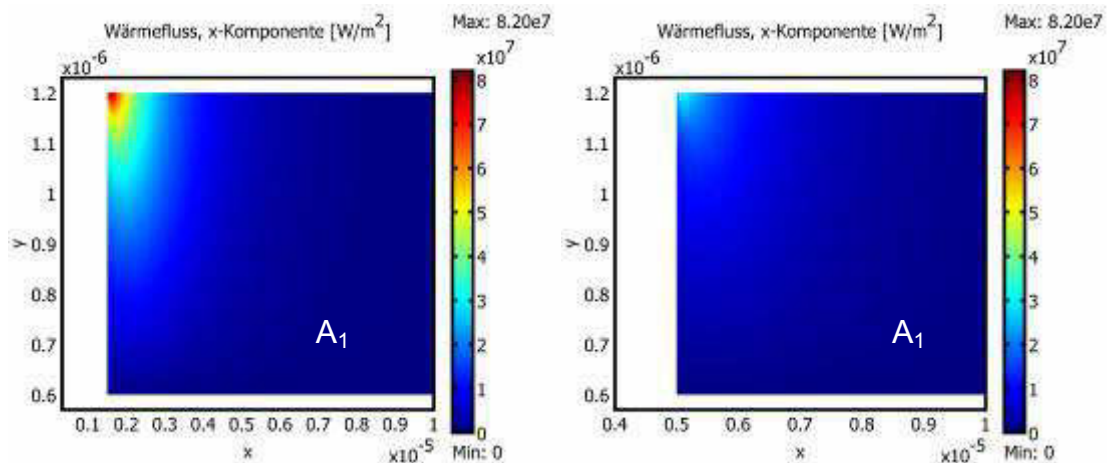


Abb. II.29:  $x$ -Komponente des Wärmeflusses im Gebiet  $A_1$  in der dünnen Schicht für einen 3  $\mu\text{m}$  (links) und 10  $\mu\text{m}$  (rechts) breiten Bolometerstreifen. Die Heizleistung pro Länge  $P_l$  ist bei beiden Streifenbreiten gleich gewählt. Für den schmaleren Streifen ergibt sich ein größerer Wärmefluss in in-plane Richtung als für den breiteren Streifen.

Nachfolgend soll ein Überblick über die Messergebnisse der untersuchten Proben der Projektpartner gegeben werden. Laut Projektantrag war es vorgesehen, sowohl Proben des TV 1 als auch des TV 2 zu vermessen. Wie in den Ergebnissen zu AP 2 und im Zwischenbericht 2/2011 bereits erwähnt, konnten diese Schichten auf Grund der dort beschriebenen ungenügenden Haftung nicht erfolgreich lithographisch prozessiert werden. Jedoch konnten alle Proben des TV 1 erfolgreich vermessen werden. Alle wesentlichen Probendetails sind der Tabelle II.3 zu entnehmen. Wie aus dieser ersichtlich wird, wurden neben den Übergitterstrukturen aus alternierenden Si-Ge-Schichten mit festen Schichtdicken auch bisher nicht betrachtete neuartige nicht-

periodische Multilayer-Schichten untersucht. Durch die Nicht-Periodizität sollte nach Frachioni [56] eine weitere drastische Reduktion in der Wärmeleitfähigkeit zu erwarten sein.

*Tabelle II.3: Detaillierte Beschreibung der untersuchten Proben des TV 1. Alle Proben wurden mittels MBE auf (111) Silicium-Substrat hergestellt. Übergitterstrukturproben (SL) haben eine konstante Einzelschichtdicke  $d_{Si}$  bzw.  $d_{Ge}$ , nicht-periodische Multilayer (Random ML) besitzen variierende Einzelschichtdicken  $d_{Si}$  und  $d_{Ge}$ . Weiterhin sind angegeben die Periodenlänge  $L = d_{Si} + d_{Ge}$ , die Anzahl der Perioden  $N$ , die Gesamtschichtdicke und der mittlere Germaniumgehalt der dünnen Schicht.*

Sample	$d_{Si}$ (nm)	$d_{Ge}$ (nm)	L (nm)	N	$d_f$ (nm)	%-Ge content
SL 1	3.3	0.2	3.5	171	600	1.7
SL 2	12.0	1.6	13.6	39	600	3.5
SL 3	1.5	2.0	3.5	171	600	17
Random ML 1						
	12	1.1	13.1			
	12	1.2	13.2			
	12	1.8	13.8			
	12	1.1	13.1			
	12	0.9	12.9			
	12	1.6	13.6			
				6	600	2.9
Random ML 2						
	4.1	0.6	4.7			
	5.1	0.3	5.4			
	4.8	0.8	5.6			
	5.7	0.6	6.3			
	3.8	0.6	4.4			
				34	940	3.3
Random ML 3	Min: 0.3	Min: 0.4	Min: 0.7	166	600	17
	Max: 2.4	Max: 3	Max: 5.4			
	Mean: 1.7	Mean: 2.2	Mean:			
			3.85			

Abb. II.30 zeigt die gemessenen thermischen Leitfähigkeiten der drei verschiedenen Übergitterstruktur-Proben. Es wurden jeweils die in-plane und cross-plane Wärmeleitfähigkeiten für SL 1 und SL 2 bestimmt. Im Fall der Probe SL 3 war es leider nur möglich die eindimensionale Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, auf Grund der hier gewählten Streifenbreite von 5  $\mu\text{m}$  kann die Näherung nach (II.3) angewendet werden. Damit entspricht diese in etwa der thermischen Leitfähigkeit in cross-plane Richtung. Die Probe SL 1 besitzt sowohl eine niedrigere cross-plane, als auch in-plane Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Probe SL 2, wobei der Unterschied in der cross-plane Richtung wesentlich größer ist. Als bestimmende Schichtparameter bezüglich der Wärmeleitfähigkeit kommen zum einen der Germaniumgehalt in der gesamten Schicht, als auch die Anzahl an Perioden in Betracht, da beide Proben dieselbe Schichtdicke (600 nm) besitzen. Der Unterschied im Germaniumgehalt ist jedoch nicht groß genug, um den Unterschied in den Wärmeleitfähigkeiten zu begründen. Der hier bestimmende Faktor ist demnach die höhere Anzahl an Perioden von 171 bei Probe SL 1 im Vergleich zu 39 Perioden bei Probe SL 2. Mit höherer Anzahl an Perioden erhöht sich die Anzahl der Grenzflächen, an denen eine effektive Streuung der Phononen

stattfinden kann. Die Probe SL 3 wies mit 2,74 W/(m K) bei 300 K die geringste Wärmeleitfähigkeit auf. Eine Erklärung dafür ist der höhere Germaniumgehalt von rund 17 %, verglichen mit den Proben SL 1 und SL 2. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten für Si-Ge-Übergitterstrukturen mit einem Germaniumgehalt von 20 % [56]. Die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit wurde ebenfalls im  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Mischkristallsystem beobachtet, hier kann ein signifikantes Absinken dieser bei  $x=0.20$  beobachtet werden [48]. Hierbei kommt es bei genügend hohem Germaniumgehalt zur Streuung der Phononen aufgrund der unterschiedlichen Massen von Silicium und Germanium.

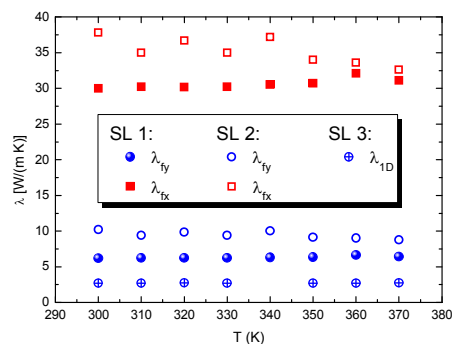


Abb. II.30: In-plane und cross-plane Wärmeleitfähigkeit der Übergitterstrukturproben (SL) gemäß Probenbeschreibung in Tabelle II.3.

Im weiteren Verlauf wurden Proben mit einer nicht-periodischen Abfolge der Silicium- und/oder Germaniumschichten untersucht. Der Germaniumgehalt bei den Proben ML 1 und ML 2 wurde recht niedrig gewählt und betrug rund 3 %. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Proben war jedoch zum einen die Anzahl der Perioden als auch die Gesamtschichtdicke. Durch die nicht-periodische Abfolge der Einzelschichten konnte keine drastische Reduzierung der cross-plane Wärmeleitfähigkeit erreicht werden. Zwar ist diese geringer als die der Übergitterstrukturprobe SL 2 mit vergleichbarem Germaniumgehalt, jedoch unter den theoretisch erwarteten Werten. Als Grund hierfür ist eindeutig der geringe Germaniumgehalt anzuführen. Für alle theoretischen Berechnungen zum Einfluss der Nicht-Periodizität von Frachioni [56] wurde ein Germaniumgehalt von 20 % angenommen. Damit scheint es als unabdingbar, Schichtsysteme mit einem Germaniumgehalt von ca. 20 % abzuseiden, um eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit zu erzielen. Nichts desto trotz wurde eine bemerkenswerte Reduzierung der in-plane Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 2,6 bei diesen nicht-periodischen Schichten im Vergleich zu den Übergitterstrukturen erzielt. Eine theoretische Erklärung kann zum jetzigen Zeitpunkt dafür noch nicht gegeben werden. Alle Berechnungen von Frachioni [56] beziehen sich auf die Wärmeleitung in cross-plane Richtung. Der Einfluss einer nicht-periodischen Schichtabfolge auf die in-plane Wärmeleitfähigkeit wurde bis jetzt noch nicht theoretisch untersucht. Es scheint aber als durchaus denkbar und plausibel, dass sich das Phononenspektrum in solchen Schichten

ebenfalls in in-plane Richtung anders darstellt. Im weiteren Vorgehen wurden Proben untersucht mit einem höheren Germaniumgehalt. Dieser lässt sich durch eine Vergrößerung der Germaniumschichtdicke erhöhen. Des Weiteren wurde versucht eine vollkommen zufällige verteilte Schichtdickenabfolge abzuschneiden. Gemäß den theoretischen Rechnungen von Frachioni [56] sollte dies zu einer Anderson-Lokalisierung der Phononenzustände führen und damit zum drastischen Absinken der Wärmeleitfähigkeit. Wie in Tabelle II.3 ersichtlich gab es bei den Proben ML 1 und ML 2 immer noch eine gewisse Periodizität. Für die Probe ML 3 wurde eigens ein kleines Mathematica-Programm geschrieben, welches per Zufallsgenerator ein Schichtsystem mit variierenden Silicium- und Germaniumschichtdicken generiert, wobei der Germaniumgehalt in jeder Silicium-Germanium-Lage zwischen 16 % und 18 % betragen sollte. Die so erhaltene Schichtstruktur weist damit hinsichtlich sowohl der statistischen Verteilung der Einzelschichtdicken, als auch der Abfolge zwei aufeinander folgender Silicium- und Germaniumschichten eine nahezu zufällige Verteilung auf (siehe dazu Abb. II.31).

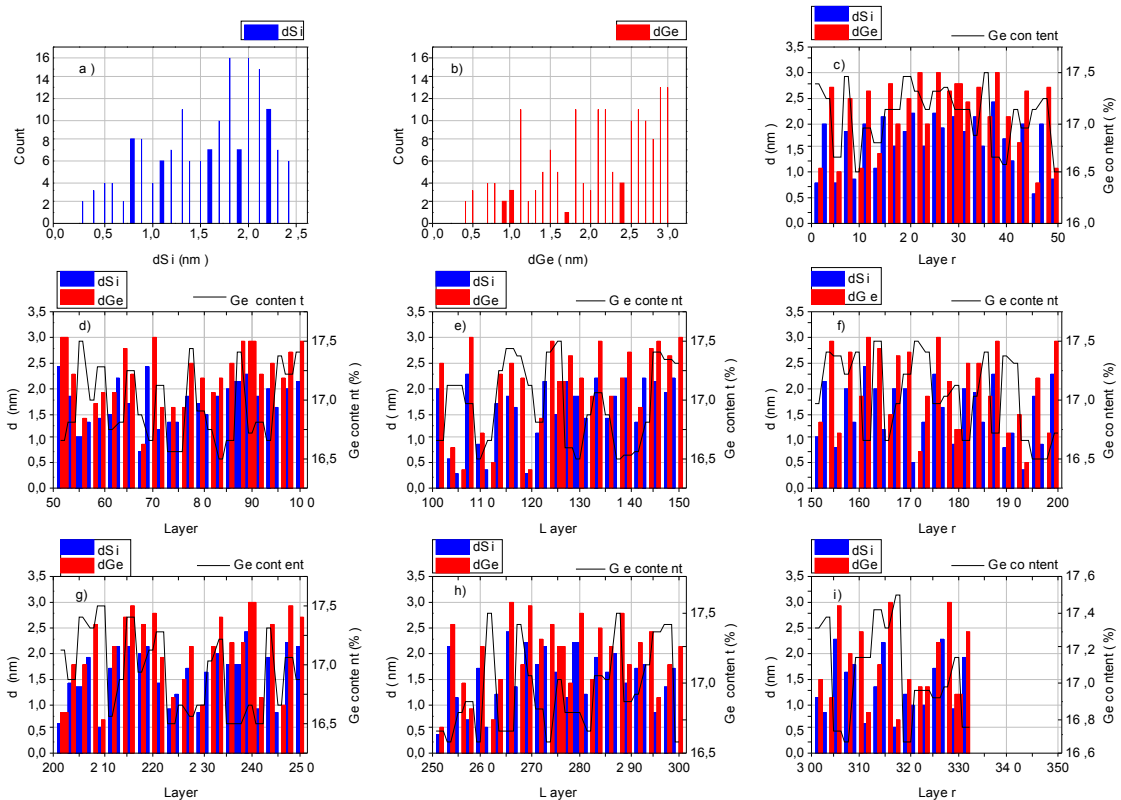


Abb. II.31: Generierter Multilayer ML 3 mit völlig zufällig verteilten Einzelschichtdicken. Häufigkeitsverteilung a) der Siliciumeinzelschichtdicken, b) der Germaniumeinzelschichtdicken, c) – i) Dicke jeder einzelnen Silicium- und Germaniumschicht und Germaniumgehalt jeder Periode.

Durch diese ungeordnete Struktur konnte die cross-plane Wärmeleitfähigkeit erfolgreich auf 1,66 W/(m K) gesenkt werden (siehe Abb. II.32), verglichen mit der entsprechenden Übergitterstrukturprobe SL 3 entspricht dies einer Reduzierung von

rund 40 %. Auch bei dieser Probe wurde eine deutlich geringere in-plane Wärmeleitfähigkeit von 13,60 W/(m K) gemessen. Trotz dieser erfolgreichen Reduzierung der Wärmeleitfähigkeiten, entsprechen die gemessenen Werte nicht den theoretisch berechneten Werten von Frachioni für solche ideal zufällig verteilten Multilayer (Ideal Random Multilayer). Eine Begründung hierfür ist jedoch ebenfalls in dieser theoretischen Arbeit zu finden. Ein wesentliches Merkmal dieser Ideal Random Multilayer ist die Annahme, dass es sich um Einzelschichten handelt, welche jeweils zu 100% aus Silicium bzw. Germanium bestehen. Im Fall der vom TV 1 hergestellten Schichten handelt es sich jedoch herstellungsbedingt um Germaniumeinzelschichten mit einem maximalen Germaniumanteil von 30%, d.h. die hier untersuchten Dünnschichten entsprechen eher dem Fall eines ungeordneten Multilayer (Disordered Random Multilayer). Eben solche wurden ebenfalls in der theoretischen Arbeit von Frachioni betrachtet. Dabei ergeben sich berechnete Werte von ca. 1,3 W/(m K) für die cross-plane Wärmeleitfähigkeit [56]. Die gemessene cross-plane Wärmeleitfähigkeit entspricht damit sehr gut den theoretisch berechneten Werten.

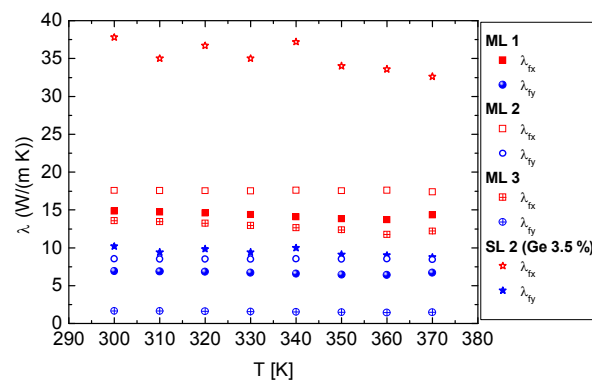


Abb. II.32: In-plane und cross-plane Wärmeleitfähigkeit der nicht-periodischen Multilayerschichten (ML) gemäß Probenbeschreibung in Tabelle II.2.

Während die  $3\omega$ -Methode eine transiente Methode darstellt, wurde zu Projektbeginn in Aussicht gestellt, die Wärmeleitfähigkeit solcher Schichten ebenfalls statisch zu messen. Dies erfordert einen direkten Zugang zur dünnen Schicht. Möglich kann das gemacht werden, durch Abtragen des darunter befindlichen Substrates und der Pufferschicht. Die Problematik der Präparation solcher freitragender Schichten wurde bereits unter AP 1 näher erläutert. Da hier keine ausreichend zufrieden stellenden Schichten präpariert werden konnten, wurde davon abgesehen einen statischen Messplatz zu etablieren. Die Tieftemperaturmessungen mittels PPMS konnten ebenfalls nicht durchgeführt werden. Dies lag daran, dass das PPMS als Messsystem nicht in der Lage ist die Wärmeleitfähigkeit von dünnen Schichten zu bestimmen. Hierfür können ausschließlich Bulk-Materialien verwendet werden.

Weiterhin sollte der bestehende  $3\omega$ -Messplatz dahingehend erweitert werden, dass eine kombinierte Messung von Seebeck-Koeffizient und Wärmeleitfähigkeit nach [50] möglich ist. Zur prinzipiellen Machbarkeit wurden 3D-FEM Simulationen mittels

COMSOL erstellt. Dafür wurde die in Abb. II.33 dargestellte Struktur simuliert. Zur Berechnung wurden folgende Feld- (II.6) und Materialgleichungen (II.7) verwendet.

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} &= q \\ \nabla \left( \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) &= 0 \\ \mathbf{E} &= -\nabla \varphi \end{aligned} \tag{II.6}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= TS \cdot \mathbf{J} - \kappa \cdot \nabla T \\ \mathbf{J} &= \sigma \cdot (\mathbf{E} - S \cdot \nabla T) \\ \mathbf{D} &= \varepsilon \cdot \mathbf{E} \end{aligned} \tag{II.7}$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte,  $C_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $\mathbf{q}$  der Wärmefluss,  $q$  die Wärmestromdichte,  $\mathbf{J}$  die Stromdichte,  $\mathbf{D}$  die elektrische Flussdichte,  $\mathbf{E}$  die elektrische Feldstärke,  $\varphi$  das elektrische Potential, und  $\varepsilon$  die Permittivität.

Daraus ergibt folgendes System gekoppelter Differentialgleichungen (II.8), welches in COMSOL implementiert wurde.

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (TS \cdot \mathbf{J}) - \nabla \cdot (\kappa \cdot \nabla T) &= q \\ \nabla \left( \varepsilon \cdot \nabla \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) + \nabla \cdot (\sigma S \cdot \nabla T) + \nabla \cdot (\sigma \cdot \nabla \varphi) &= 0 \end{aligned} \tag{II.8}$$

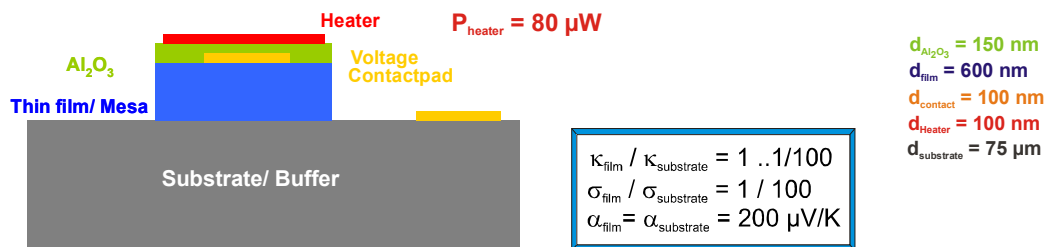


Abb. II.33: Mesastruktur einer thermoelektrischen dünnen Schicht und Kontaktpads zur Spannungsmessung. Der Heizer ist isoliert durch eine dünne Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die für die FEM-Simulation verwendeten Parameter sind die Heizleistung  $P$ , die jeweiligen Schichtdicken  $d_i$  ( $i = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{film}, \text{contact}, \text{heater}, \text{substrat}$ ), das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten, der elektrischen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten von dünner Schicht und Substrat [36].

Für den Grenzfall  $\kappa_{\text{film}}/\kappa_{\text{substrate}} = 1$  ergeben sich die in Abb. II.34 dargestellte Temperatur- und Thermospannungsverteilung. Hierbei ist auffällig, dass der Temperaturunterschied innerhalb der zu vermessenden Schicht wesentlich geringer ist, als im darunter befindlichen Substrat. Dadurch liefert das Substrat einen wesentlich höheren Beitrag zur gemessenen Thermospannung als die dünne Schicht. Eine Messung mittels dieser Methode für solche Materialparameter von Schicht und Substrat erscheint daher im Rahmen einer angemessenen Fehlertoleranzgrenze für nicht praktikabel. Besonders deutlich wird dies in Abb. II.35. Hier ist nochmals obiger Grenzfall dargestellt. Die linke Grafik in Abb. II.35 zeigt die Temperatur und Thermospannung

im Substrat, ausgehend von der Mitte der Mesastruktur ( $x = 0$ ) bis zur Mitte des zweiten Kontaktpads. Das resultierende  $\Delta T$  beträgt 6,44 K und die Thermospannung  $\Delta V = 1,28$  mV, weiterhin ist auffällig, dass beide Größen keinen linearen Verlauf mit  $x$  aufweisen. In der rechten Grafik ist die Temperatur und die Thermospannung innerhalb der Mesastruktur bei  $x = 0$  dargestellt. Durch die feste Wahl der  $x$ -Koordinate im Mittelpunkt der Mesastruktur ist zwar ein linearer Verlauf gegeben, jedoch wird hierbei nochmals deutlich, dass der Temperaturunterschied über die dünne Schicht mit  $\Delta T = 1,5$  K wesentlich geringer ist und damit die hervorgerufene Thermospannung  $\Delta V = 0,29$  mV nur rund 18 % vom gesamten Messsignal liefert. Je nach Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von dünner Schicht und Substrat ergibt sich ein systematischer Fehler, da nach der Methode von [50] jeweils das  $\Delta T_{\text{substrate}}$  nur in cross-plane Richtung ermittelt wird, die Thermospannung jedoch in in-plane Richtung gemessen wird. Die Größe des systematischen Fehlers ist dabei abhängig vom Verhältnis der beiden Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa_{\text{film}}/\kappa_{\text{substrate}}$  (siehe Abb. II.36). Für Verhältnisse von  $\kappa_{\text{film}}/\kappa_{\text{substrate}} = 1/40$  sinkt der systematische Fehler auf unter 10 %, der gemessene Seebeck-Koeffizient nähert sich asymptotisch den realen Wert von  $200 \mu\text{V/K}$  an. Als weitere Fehlerquelle dieser Methode treten Wärmestrahlungseffekte auf, die zu einer nicht homogenen Temperaturverteilung innerhalb der Mesastruktur führen (siehe Abb. II.37).

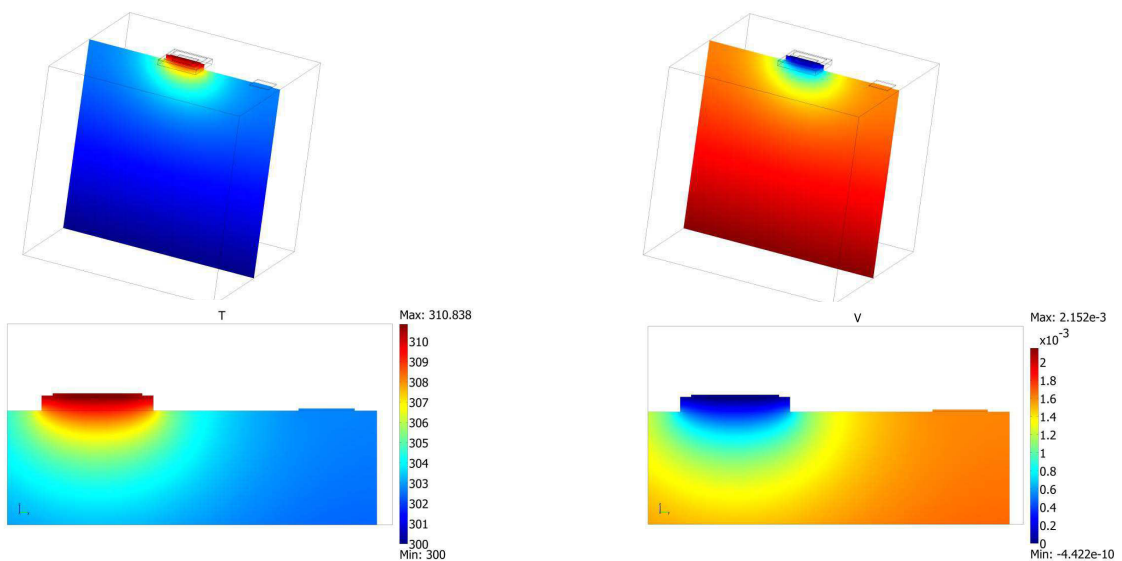


Abb. II.34: Temperaturverteilung (links) und Spannungsverteilung (rechts) innerhalb der Probe für  $\kappa_{\text{film}}/\kappa_{\text{substrate}} = 1$ . Die oberen Grafiken zeigen dabei die gesamte Probe, die unteren stellen einen vergrößerten Bildausschnitt der Mesastruktur, sowie des zweiten Messkontaktes auf dem Substrat dar[36].



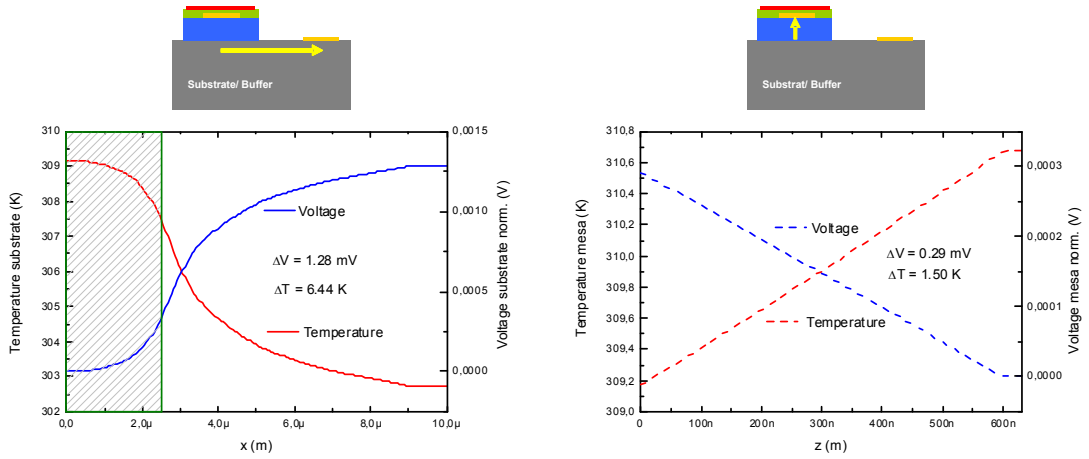


Abb. II.35: Temperaturverlauf und Spannung im Substrat (links) und in der Mesastruktur (rechts) für  $\kappa_{\text{film}}/\kappa_{\text{substrate}} = 1$  [36].

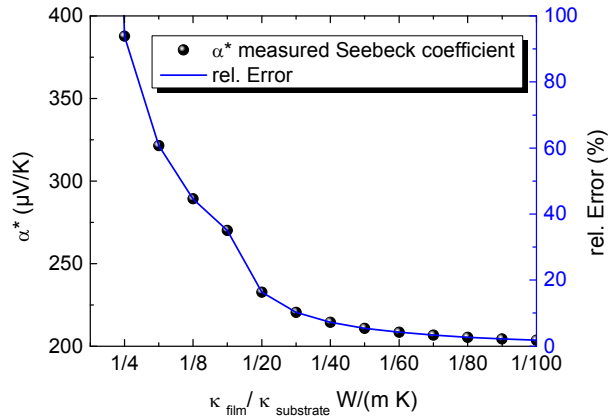


Abb. II.36: Gemessener Seebeck-Koeffizient für die dünne Schicht und systematischer Fehler in Abhängigkeit vom Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa_{\text{film}}/\kappa_{\text{substrate}}$  [36].

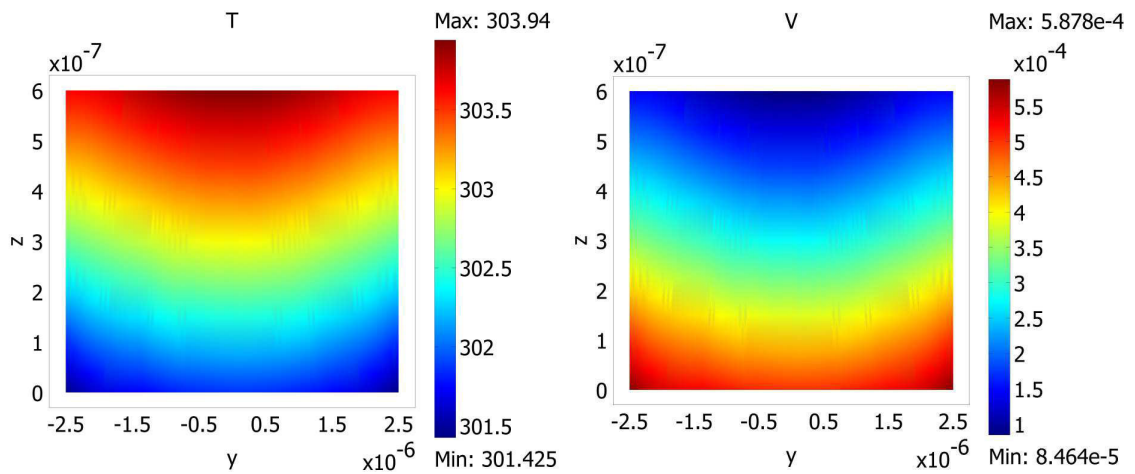


Abb. II.37: Inhomogene Temperatur- (links) und Thermospannungsverteilung (rechts) innerhalb der Mesastruktur auf Grund von Wärmestrahlungseffekten [36].



Ausgehend von den 3D-FEM Simulationen wurden geeignete Messstrukturen (Abb. II.38) für die Photolithographie entwickelt und erfolgreich prozessiert. Zur Isolation des Bolometerstreifens gegen den Spannungskontakt auf der Mesastruktur wurde mittels ALD abgeschiedenes Aluminiumoxid verwendet. Die Strukturen wurden an undotiertem Silicium getestet. Während eine Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit diesen Strukturen möglich war (siehe Abb. II.39), zeigten sich im Bereich der Thermospannungsmessung weitere präparative und theoretische Hürden. Während die Aluminiumoxidschicht geeignet ist, um den Bolometerstreifen elektrisch vom Rest der Probe zu isolieren, kommt es gleichzeitig zu einer kapazitiven Einkopplung in den darunter befindlichen Probenbereich. Damit überlagern sich am Thermospannungskontakt  $V_1$  (siehe Abb. II.38) alle drei Spannungsanteile, die Thermospannung mit der Frequenz  $2\omega$ , sowie die beiden Spannungsanteile der  $3\omega$ -Messung mit den Frequenzen  $\omega$  und  $3\omega$ . Dieser Effekt war insbesondere bei Frequenzen größer 5 Hz dominierend, so dass eine Filterung des  $2\omega$ -Anteils aus dem gesamten Messsignal nicht mehr möglich war. Weiterhin kommt hinzu, dass aufgrund der Nicht-Linearität von  $\Delta T$  bei Frequenzen unterhalb von  $\sim 40$  Hz (siehe dazu Abb. II.22 und den dazugehörigen Abschnitt), diese Werte nicht zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten herangezogen werden können.

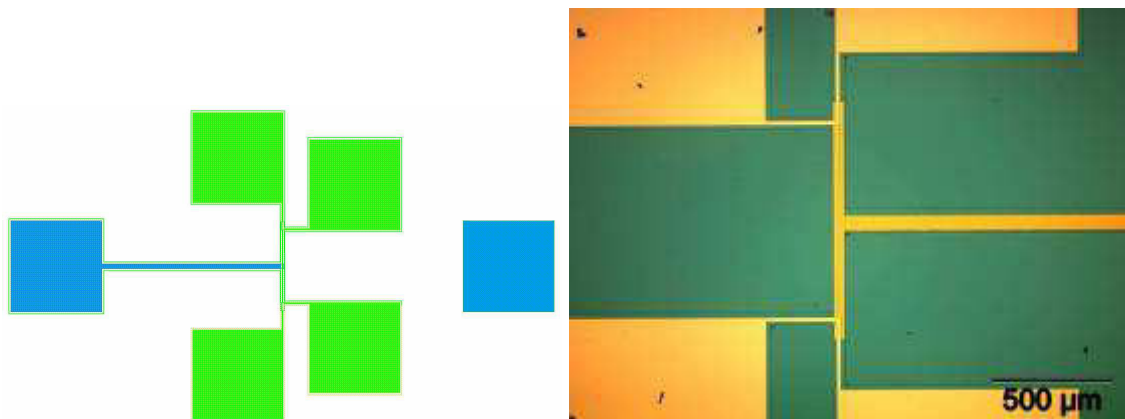


Abb. II.38: Messstruktur zur kombinierten Messung von Seebeck-Koeffizient und Wärmeleitfähigkeit nach Yang [50].

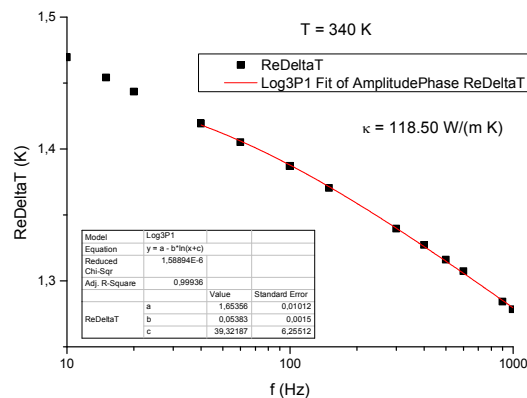


Abb. II.39: Gemessene Wärmeleitfähigkeit von undotiertem Silicium mittels der Messstrukturen nach der Methode von Yang [50].

## AP 4 Entwicklung von Sondentechniken

Siehe Abschnitt I.3.

## AP 5 Strukturelle Charakterisierung

Die Struktur und Morphologie der verschiedenen Proben wurde mittels verschiedener elektronenmikroskopischer Techniken untersucht. Im Folgenden werden in diesem Abschnitt speziell die Ergebnisse bezüglich der mittels MBE des TV 1 hergestellten Schichtstrukturen präsentiert. Weitere Untersuchungen zur Morphologie, sowie Ramanspektroskopie wurden insbesondere an den mittels Magnetronspütern hergestellten Si-Ge-Schicht umfassend durchgeführt. Auf diese wird gesondert im Abschnitt AP 6 eingegangen.

Ausgehend von Tabelle II.3 erfolgt die gleiche Bezeichnung der Proben des TV 1.

Wie in den Abb. II.40 bis Abb. II.45 ersichtlich kam es bei allen Proben zur Ausbildung von Defekten, insbesondere zu Stapelfehlern und Versetzungen. Als Ursache sind hierfür maßgeblich zwei Faktoren zu nennen. Stapelfehler entstanden zum einen direkt an der Grenzfläche Substrat-Pufferschicht, was auf eine Verunreinigung mit Restpartikeln des Substrates vor der Schichtabscheidung zurückzuführen ist. Diese Verunreinigungen konnten nicht gänzlich vermieden werden. Des Weiteren kam es vereinzelt während der Herstellung zu Spannungsspitzen in der Spannungsversorgung der Ge-Quelle in der MBE. Dadurch entstanden teilweise Ge-Schichten, welche um ein vielfaches dicker waren. Besonders gut sichtbar ist dies bei Probe SL 1, hier wurde anstatt einer 0.5 nm dicken Ge-Schicht in der 13. Periode eine 2 nm dicke Schicht abgeschieden. Ab dieser Schicht kam es zur vermehrten Ausbildung von Stapelfehlern (Abb. II.40).

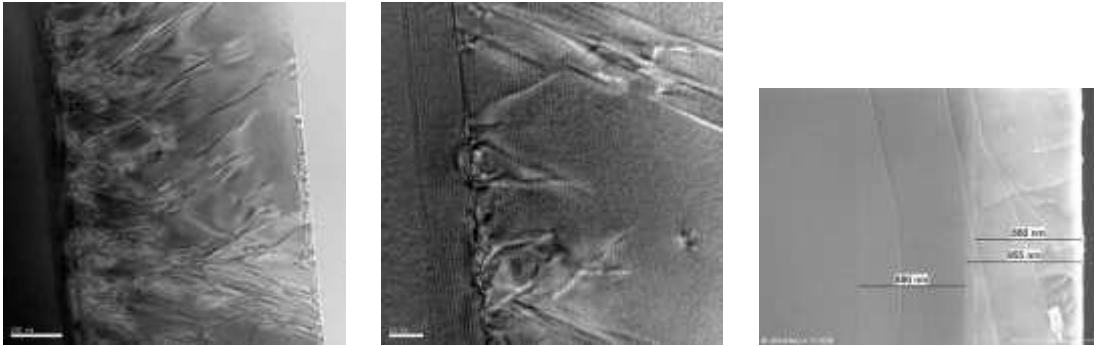


Abb. II.40: Morphologie der Übergitterstrukturprobe SL 1. Links und Mitte: TEM-Querschnittsaufnahme de Si-Ge-Schichtstapels, Rechts: ESEM-Querschnittsaufnahme von Substrat, Puffer-Schicht und Si-Ge-Übergitterstruktur.

Weiterhin wurde während der Untersuchungen bemerkt, dass es sehr häufig zu Abweichungen zwischen den angestrebten und tatsächlichen Einzel- und Gesamtschichtdicken kam. Exemplarisch sei hier noch mal auf Abb. II.40 (rechts) verwiesen, angestrebte Puffer-Schichtdicke und Si-Ge-Übergitterstrukturdicke waren jeweils 600 nm, gemessen wurden 886 nm für die Puffer-Schichtdicke und 955 nm für die Si-Ge-Übergitterstrukturdicke. Messungen der einzelnen Si- und Ge-Schichten ergaben dabei Abweichungen teilweise um den Faktor 3. Stellvertretend hierfür sind die Werte der Einzelmessung an den Schichten der Probe ML 1 in Tab. II.4 aufgeführt. Der Einfluss der Stapelfehler und damit verbundenen Versetzungen konnte jedoch insbesondere bei den Messungen der Wärmeleitfähigkeit nicht nachgewiesen werden. Eine Begründung liegt sicherlich hierin, dass die Anzahl der Defekte noch zu gering ist, um eine Absenkung der Wärmeleitfähigkeit zu bewirken. Nach [51] ergeben sich drastische Reduzierungen der Wärmeleitfähigkeit ab einer Versetzungsdichte von  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , die hier vorliegende Defekte skalieren jedoch in der Größenordnung von  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ .

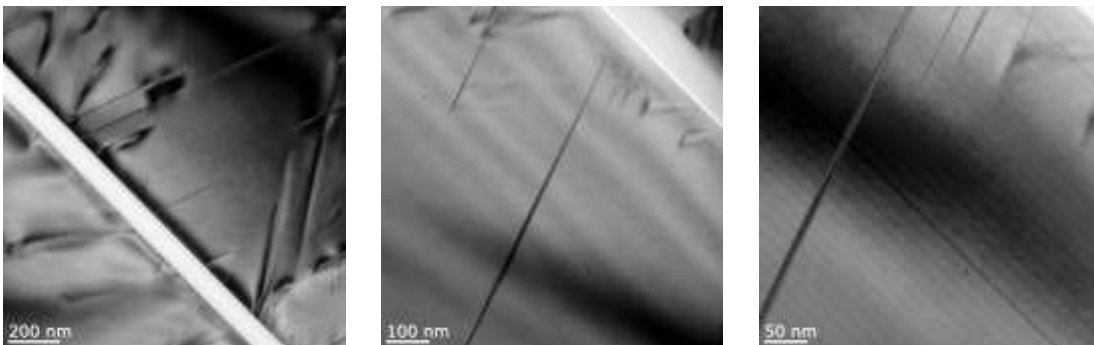


Abb. II.41: Morphologie der Übergitterstrukturprobe SL 2. TEM-Querschnittsaufnahmen.

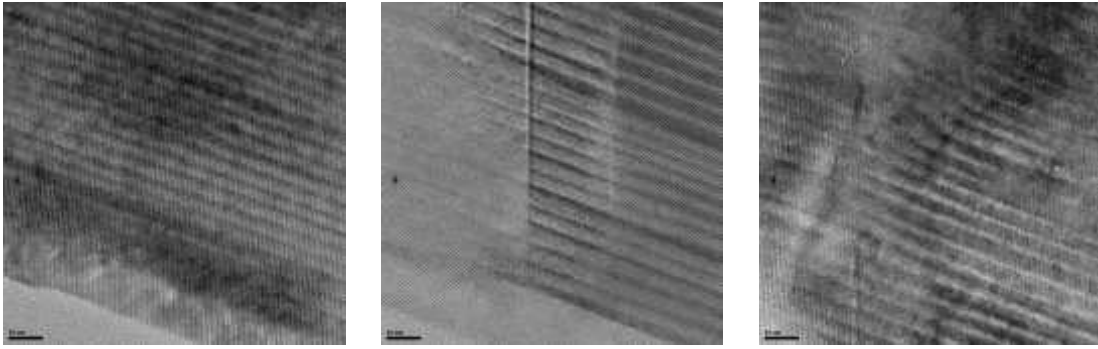


Abb. II.42: Morphologie der Übergitterstrukturprobe SL 3. TEM-Querschnittsaufnahmen.

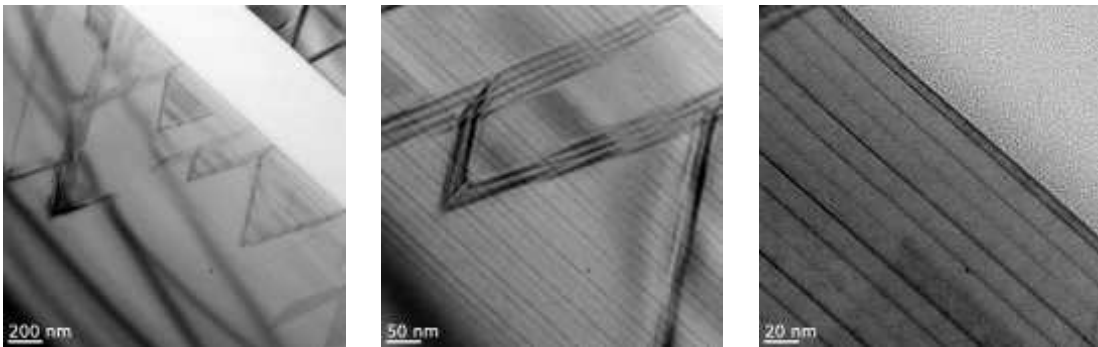


Abb. II.43: Morphologie der Übergitterstrukturprobe ML 1. TEM-Querschnittsaufnahmen.

Tab. II.4: Messung der Einzelschichtdicken der Probe ML 1.

Periode		Soll-Wert in nm	Ist-Wert in nm	Abweichung Ist/Soll
1	Ge	0.2	0.61	3.05
1	Si	3	4.1	1.37
2	Ge	0.1	0.32	3.2
2	Si	4	5.1	1.28
3	Ge	0.3	0.75	2.5
3	Si	3.5	4.76	1.36
4	Ge	0.2	0.58	2.9
4	Si	3.8	5.71	1.50
5	Ge	0.2	0.63	3.15
5	Si	3.2	3.81	1.19

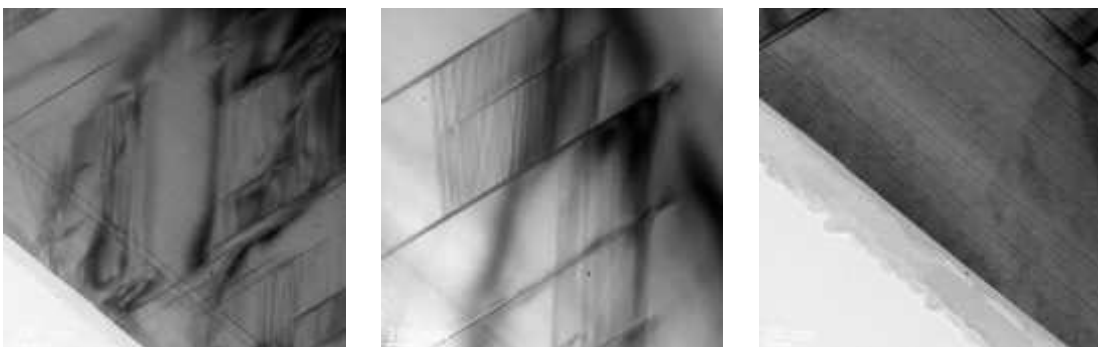


Abb. II.44: Morphologie der Übergitterstrukturprobe ML 2. TEM-Querschnittsaufnahmen.

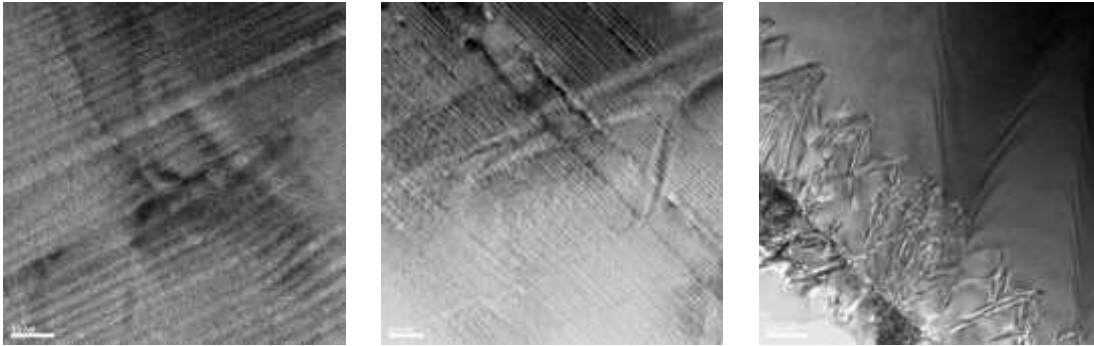


Abb. II.45: Morphologie der Übergitterstrukturprobe ML 3. TEM-Querschnittsaufnahmen.

## AP 6 Deposition

Als Alternative zum extrem anlagenintensiven und durch geringe Durchsatzmengen gekennzeichneten MBE-Prozess wurde die Möglichkeit der Herstellung von Si-Ge-Schichtstapeln mit Schichtdicken bis in den Bereich weniger Nanometer durch DC-Sputtern untersucht. Die Hoffnung auf einen möglichen Erfolg dieser low-cost-Methode gründet sich unter anderem auf eine frühere Arbeit von P. Sutter [62], in der bei höheren Depositions-Temperaturen durch RF-gestützte DC-Sputterung kristalline Ge-Si-Überstrukturen unter UHV-Bedingungen auf thermisch oxidiertes (100)-Si abgeschieden berichtet werden. Im Sinne der angestrebten Einfachheit der Versuchsanordnung wurde ein Viton-Gummi-gedichteter Stahlkessel mit zwei 90 mm Sputterköpfen mit Turbo-Vakuum-Pumpe nebst Vorpumpe und diversen eingebauten Heizungen verwendet. Untersucht wurden sowohl p- als auch n-dotierte Ausgangsmaterialien. Um eine zusätzliche Dotierungsquelle in der Apparatur zu vermeiden, wurden als Quellmaterial mittelstark dotierte Si-(N bzw. B dotierte) und Ge-(Sb bzw. Ga dotierte) Targets eingesetzt. Erste, vorläufige (als Auftrag) vergebene sekundärionen-massenspektroskopische (SIMS) Untersuchungen zeigten einen nahezu äquiatomaren Einbau der Dotierungsmaterialien. Raman-Messungen erfolgten an einem Gerät Labram der Fa. Horiba Jobin Yvon mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm mit einer  $0,1 \text{ mW /mm}^2$  entsprechenden Lichtenergie. Höhere Laserintensitäten führten zur spontanen Kristallisation der abgeschiedenen Si- oder Ge-Schichten. XRD-Untersuchungen wurden an einem Pulverdiffraktometer D5000 der Fa. Siemens durchgeführt. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erfolgten an dem in der Arbeitsgruppe entwickelten und aufgebauten Prüfstand. Bereits erste Versuche zeigten die Möglichkeit bei zeitlich deutlich getrennter Sputterung des Abscheidens deutlich räumlich separierter Ge-Si-Schichtstrukturen ohne gegenseitige Durchmischung (Abb. II.46).

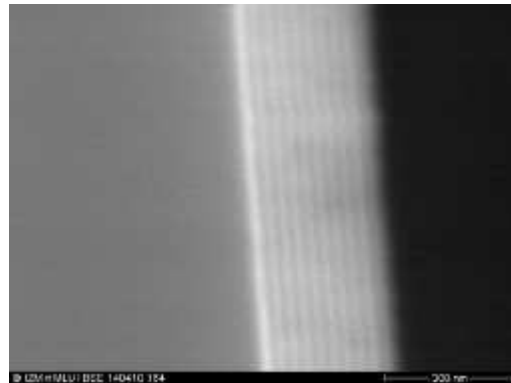


Abb. II.46: Bei 150 °C DC-gesputterter Si-Ge-Schichtstapel ( $7 \cdot 10^{-6}$  bar Argon Prozessdruck)

Diese bei Raumtemperatur bis zu einer Substrattemperatur von 150 °C durchgeführten Experimente, führten nach raman-spektroskopischer und XRD-Untersuchung zu amorphen Si-, Ge-, und Si-Ge-Schichten vernachlässigbarer Leitfähigkeit. Nach Wechsel der Heizeinrichtung wurden Sputterexperimente bis zu einer Substrat-Temperatur von 500 °C durchgeführt (Abb. II.47).

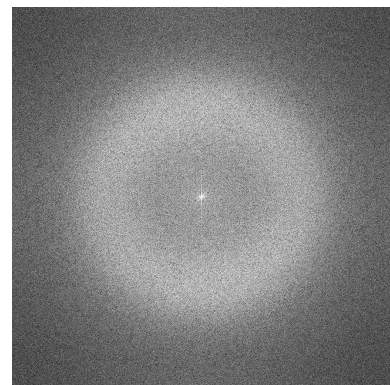
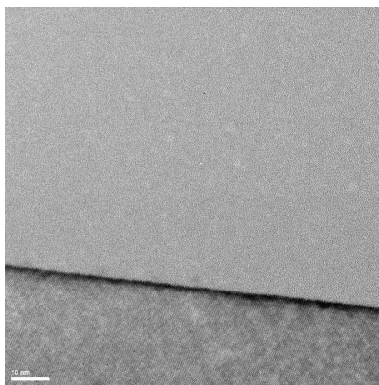


Abb. II.47: Links: HRTEM-Aufnahme einer bei 500 °C gesputterten Si-Schicht, Rechts: Beugungsbild

Auch der Einbau einer Hochtemperatur-Heizung bis 800 °C, die trotz Strahlungsschirm eine schnelle Erwärmung der gummigedichteten Reaktor-Wandung bewirkte und deshalb nur zu Kurzzeit-Experimenten bis 1 Stunde Dauer eingesetzt werden konnte, bewirkte keine Änderung. Lediglich die Bildung einzelner nanokristalliner Inseln in einer überwiegend amorphen Matrix (Abb. II.48) wurde durch HRTEM-Aufnahmen und Elektronendiffraktometrie bestätigt.

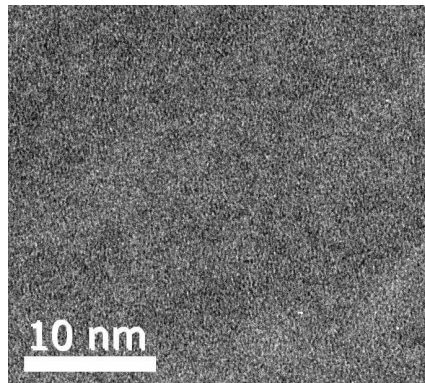


Abb. II.48: HRTEM-Aufnahme einer bei 800°C Substrattemperatur nach HF-Dip auf (100)-Si abgeschiedenen Si-Schicht mit nanokristallinen Inseln

Obwohl diese Temperatur bereits im Bereich der von P. W. Sutter [62] berichteten Arbeiten lag bzw. deutlich überstieg, konnte keine Neigung zur durchgehenden Kristallisation und merklicher Leitfähigkeit festgestellt werden. Als Ursache der differierenden Ergebnisse muss die Verwendung einer RF-modulierten DC-Sputterung, im Unterschied zu dem bei uns eingesetzten Magnetronsputtern, in der o.g. Arbeit angenommen werden. Da sich zwischenzeitlich gezeigt hatte, dass im Bereich der epitaktisch-kristallinen Si-Ge-Schichtstapel durch MBE eine deutliche Verringerung der Wärmeleitfähigkeit erst bei Schichtdicken von wenigen Nanometern beobachtet wird, entstand die Idee der Minderung der thermischen Leitfähigkeit durch Erzeugung nanokristalliner Si-Ge-Schichtverbindungen. Diese sollten bei genügender elektrischer Leitfähigkeit durch Streuung der Phononen an den Kristallitgrenzen eine deutliche Abnahme der Wärmeleitfähigkeit erwarten lassen. In Verfolgung dieses Zieles wurden Si/Ge Schichtstapel sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei 150 °C erzeugt und einer nachfolgenden thermischen Behandlung im Vakuum unterworfen. Die an einem Rohrreaktorofen zwischen 800 °C bis 1000 °C durchgeführten Versuche, führten wegen der maschinenbedingten extrem langen Aufheiz- und Abkühlzeiten von mehreren Stunden nicht zum Erfolg. Je nach Temperatur wurde weitgehende Mischkristallbildung durch Interdiffusion bis hin zu Aufwölbung und flächenhafter Durchmischung der Si-Ge-Stapel beobachtet. Leider stand erst relativ spät im Verlauf der Projektetappe (9/2012) eine weit geeignetere Heizmöglichkeit in Form eines Rapid thermal annealers (RTA) [RTP-1200-100, UniTemp GmbH Germany] zur Verfügung. Demgemäß können die im Folgenden berichteten Arbeiten den Charakter von Voruntersuchungen zum Nachweis der prinzipiellen Eignung der Methode erbringen. Zur Erleichterung der elektrischen Messungen und deutlicherer Unterscheidung vom Substrat-Trägermaterial wurden alle folgenden Versuche einerseits auf (100)-Silizium, bedeckt mit 1000 nm thermisch oxidierte Deckschicht einerseits wie auch geschliffener Quarzglasscheiben von 0,2 mm Dicke (analog zu den früheren Versuchen) parallel durchgeführt. Der Einsatz der Quarzglas-Substrate erwies sich infolge der großen Eindringtiefe des roten Anregungslasers in Si wie auch in Ge angesichts der angestrebten Schichtstapeldicken  $< 1\mu\text{m}$  als erforderlich. Die Versuche zur Kurzzeit-Temperung wurden an bei Raumtemperatur gesputterten Proben im Temperaturbereich von 650 °C bis zur Schmelztemperatur von Bulk-Germanium durchgeführt. Die Erhitzungsdauer lag im unteren Minutenbereich. Kürzere Temperzeiten erwiesen sich mit der verwendeten Apparatur als nicht darstellbar, da Aufheizzeiten im Bereich weniger Sekunden die Abkühlung bis auf eine nicht mehr als strukturändernde angesehene Temperatur von



500 °C nach den gemessenen Temperaturverläufen von 1-1,5 Minuten gegenüberstand. Ein Einfrieren durch schockartige Abkühlung konnte somit nicht realisiert werden. Entsprechende Versuche wurden sowohl an reinen Ge- und Si-Schichten, wie auch an Si-Ge-Schichtstapeln mit Gesamt-Schichtdicken < 1100 nm durchgeführt. Größere Schichtdicken führten zu einer Schichtablösung von der Unterlage (Silizium-Dioxid). Abb. II.49 zeigt die Raman-Spektren der (ein)kristallinen Targets als Ausgangsverbindungen, der bei Raumtemperatur gesputterten Proben und deren Spektren nach der Temperung; für Si und Ge.

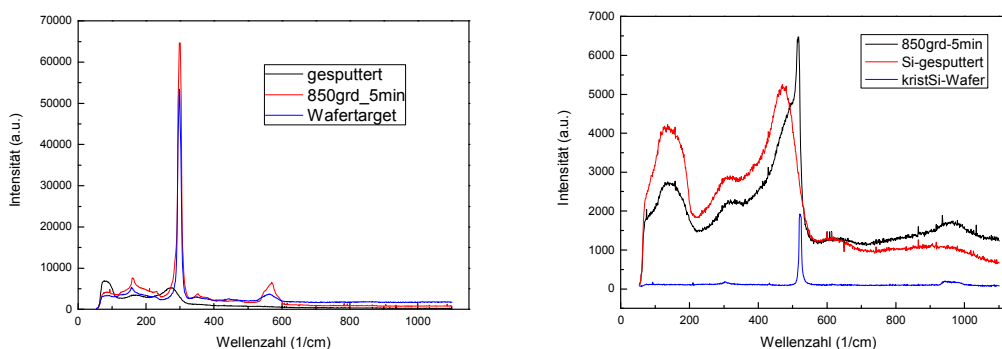


Abb. II.49: Links: Raman-Spektren von (einkristallinem) Ge (blau), gesputterter Ge-Schicht (schwarz) sowie dieser Schicht nach Temperung 5 min bei 850 °C, Rechts: Raman-Spektren von Einkristallinem Si (blau), gesputtertem Si (rot) und derselben Schicht nach einer Temperung von 850 °C und 5 Minuten.

Wie leicht zu erkennen, entsprechen die Spektren der getemperten Proben vollständig den der einkristallinen Ausgangs-Targets, so dass vom Vorliegen (poly-)kristallinen Materiales ausgegangen werden kann. Abb. II.50 zeigt die Raman-Spektren eines Si-Ge-Schichtstapels nach dem Sputtern und bei verschiedenen Annealing-Temperaturen in Abhängigkeit von der Dauer der Wärmeeinwirkung. Es wird deutlich, dass zumindest im Temperaturbereich von 820 °C bis 870 °C die Kristallisation als abgeschlossen betrachtet werden kann. Inwieweit bei diesen oder höheren Temperaturen merkliche Interdiffusion einsetzt, konnte bisher nicht geklärt werden. Die Annahme der Ausbildung von nanokristallinen Schichten steht in vollständiger Übereinstimmung mit der XRD- und HRTEM-Untersuchung der getemperten Proben (siehe Abb. II.51 und Abb. II.52).

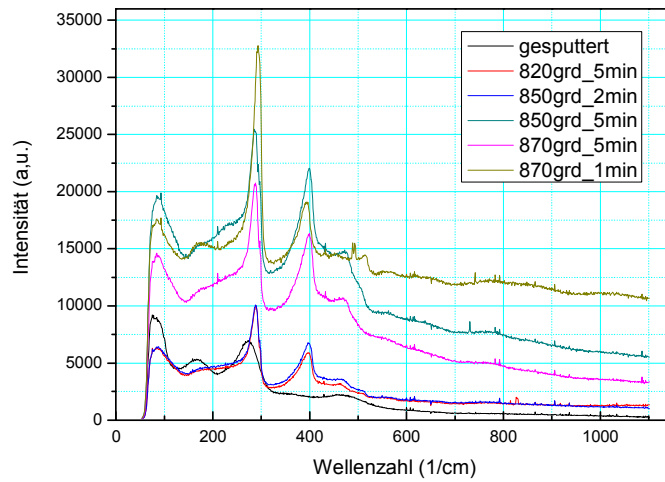


Abb. II.50: Raman Spektren eines Si-Ge-Schichtstapels nach dem Sputtern und nach verschiedenen Temperzeiten und Temperaturen.

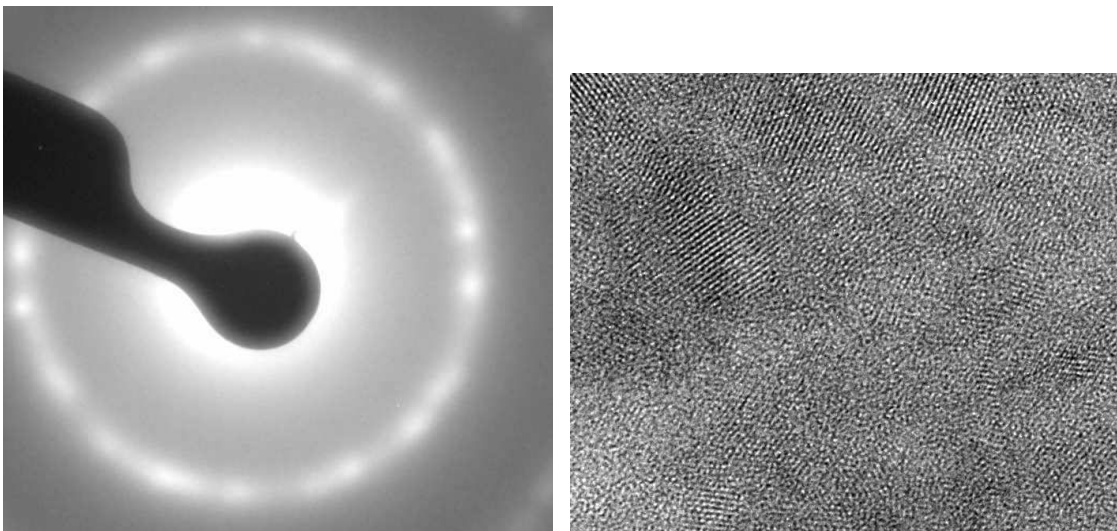


Abb. II.51: Links: Elektronenbeugungsbild Kurzzeit- getemperter Si-Ge-Schichtenstapel (11 Si und 10 Ge-Schichten), Rechts: HRTEM- Aufnahme der gleichen Probe mit Nanokristallen von 3 – 19 nm Durchmesser

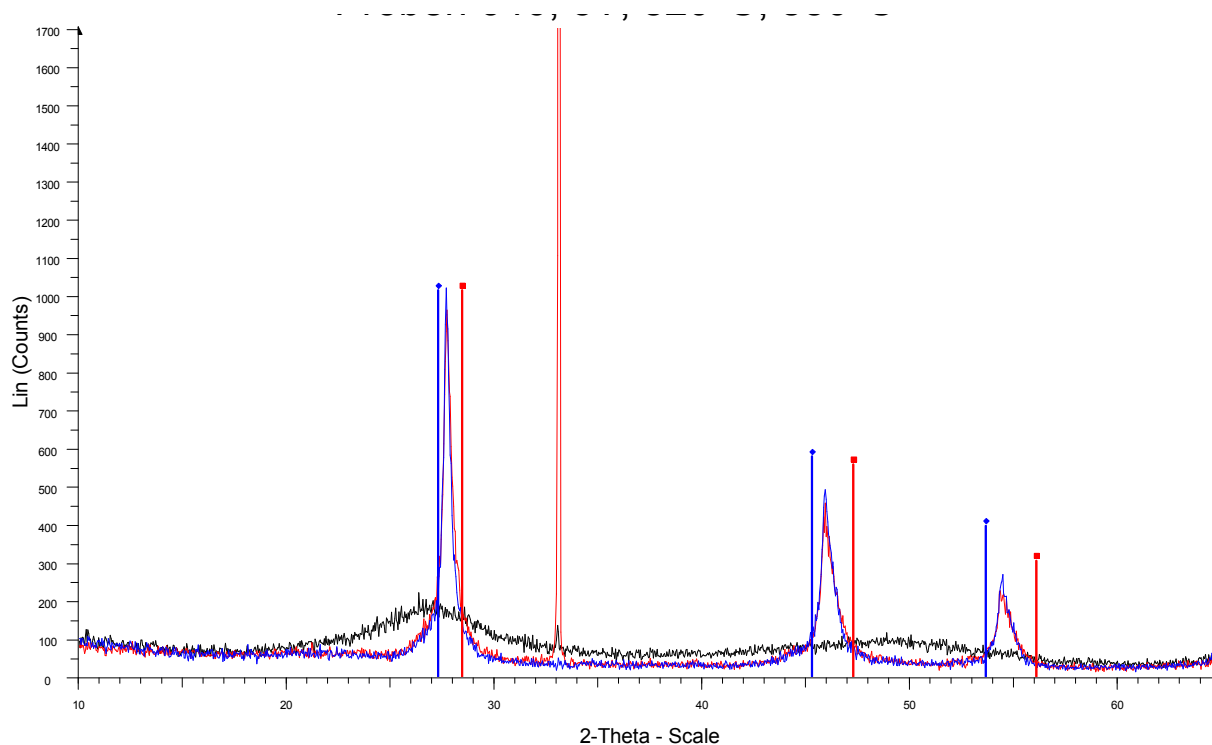


Abb. II.52: XRD-Spektren von einer Si (38)/Ge(37)-Probe, ungetempert (schwarze Linie), nach Temperung bei 820 °C (rote Linie) und nach Temperung bei 850 °C (blaue Linie), mit den jeweiligen Referenzpeaks von Si (rot) und Ge (blau).

Die Abb. II.53 und Abb. II.54 zeigen beispielhaft die elektrischen Leitfähigkeiten zweier Schichtsysteme, zum einen temperaturabhängig zum anderen bei Raumtemperatur gemessen. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass in einzelnen Fällen die Leitfähigkeit der als Ausgangsmaterial genutzten einkristallinen Target-Wafer von 12,4 – 19,3 1/Ω·cm erreicht bzw. sogar ein wenig überschritten wird.

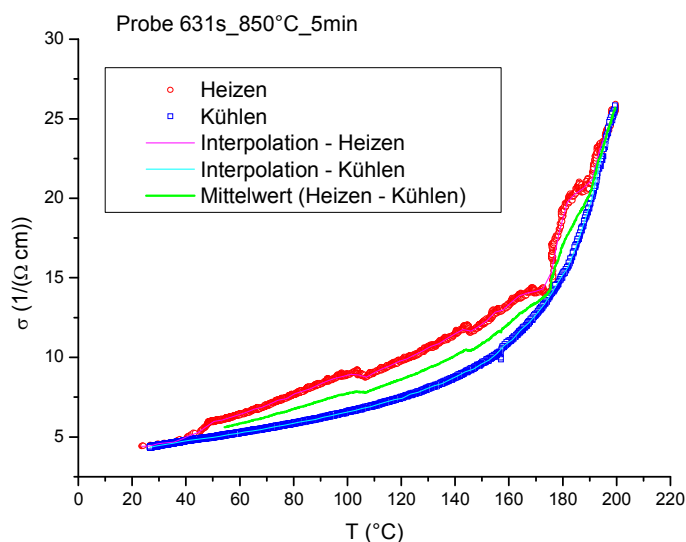


Abb. II.53: Temperaturabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit eines bei 850 °C während 5 min gealterten Stapels aus 7 Schichten.

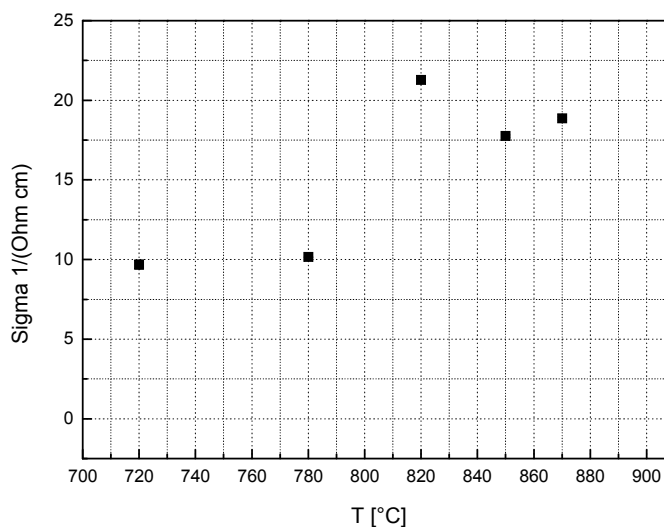


Abb. II.54: Messung der elektrischen Leitfähigkeit eines 7 Ge in 8 Si-Stapels nach Temperung für 5 Minuten in Abhängigkeit von der Annealing-Temperatur

Die thermischen Leitfähigkeiten und der Seebeck-Koeffizient der so hergestellten Materialien konnten wegen des kurzen Untersuchungszeitraumes und der dazu notwendig aufwendigen Kontaktierung noch nicht bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch die apparativ wenig aufwendige und nahezu beliebig skalierbare DC-Sputterung elektrisch leitfähige, nanokristalline Si-Ge-Schichtstrukturen mit Einzelschichtdicken bis hinab zur Nanometergrenze abscheiden lassen. Von diesen Schichten wird eine deutliche Behinderung des Wärmetransportes infolge von Phononenstreuung an den Korngrenzen erwartet.

## II.2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Als wesentlichen Kosten die im Projekt entstanden, sind die Personalkosten und die Kosten für Verbrauchsmaterial zu nennen. Eine detaillierte Aufstellung der wichtigsten Positionen des Gesamtfinanzierungsplanes ist Tab. II.5 zu entnehmen.

Tab. II.5: Gesamtfinanzierungsplan

Position	Bezeichnung	Betrag €
0812	Personalausgaben Beschäftigte	267958,73
0822	Beschäftigungsentgelte (Studentische Hilfskraft)	23184,06
0831	Gegenstände bis zu 410 € im Einzelfall	2582,34
0835	Vergabe von Aufträgen	10700,00
0843	Verbrauchsmaterialien	170244,61
0846	Dienstreisen	5108,29
0850	Gegenstände und andere Investitionen über 410 €	26492,60

## II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle durchgeführten Arbeiten und die Verwendung der beantragten finanziellen Mittel erfolgten entsprechend der Arbeitspakete. Als wissenschaftliches Vorprojekt, lag die Herausforderung in der thermoelektrischen Charakterisierung von Dünnschicht- und Nanostrukturen geringer Dimension. Die Entwicklung geeigneter Methoden dazu war erforderlich, um die thermoelektrischen Eigenschaften der bei den Verbundpartnern hergestellten Proben messen zu können und gegebenenfalls die gewählten Herstellungsparameter zu optimieren.

## II.4 Darstellung des voraussichtlichen Nutzens

Durch die enge Zusammenarbeit aller beteiligten Projektpartner konnten Messverfahren und Messstrukturen für die thermoelektrische Charakterisierung von dünnen Schichten entwickelt werden. Ein wesentlicher Schwerpunkt dabei war die Betrachtung von systematischen Fehlern im Hinblick auf die korrekte Interpretation und Auswertung von Messdaten. Des Weiteren wurden Standardverfahren zur Kontaktstrukturierung mittels verschiedenster Lithographietechniken erprobt und etabliert. Damit ist es uns nun möglich eine Dünnschichtcharakterisierung anzubieten, die ebenfalls für andere Materialsysteme einfach adaptiert werden kann. Im Hinblick auf die Si-Ge-basierten Thermoelektrika ist es gelungen, durch nicht-periodische Multilayer, Schichten mit geringer Wärmeleitfähigkeit herzustellen. Dieser Ansatz sollte in naher Zukunft weiterverfolgt werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass Magnetronsputtern eine kostengünstige und industrienaher Alternative darstellt, um dotierte und leitfähige Si-Ge-Schichtstrukturen abzuscheiden. Daher ist es im Hinblick auf eine Verwertung der Ergebnisse sinnvoll, beide Ansätze, die der Nicht-Periodizität und die des Sputterns, zu optimieren und miteinander zu kombinieren. Für eine Angabe des ZT-Wertes für die einzelnen Schichten getrennt in *cross-plane*- und *in-plane-Orientierung* fehlen insbesondere die Messergebnisse zum Seebeck-Koeffizienten. Nichts desto trotz kann eine realistische Abschätzung des erwarteten ZT-Wertes gegeben werden. Im Falle der MBE Übergitterstrukturschichten wurden aufgrund der in AP 2 beschriebenen Messfehlerproblematik nur niedrig dotierte ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) Schichten untersucht. Die hier gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten von  $0,12 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  in *cross-plane-Orientierung* lassen sich durch eine höhere Dotierung auf etwa  $200 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  steigern, der Seebeck-Koeffizient kann mit dem in *in-plane-Orientierung* gemessenen  $200 \mu\text{V/K}$  als realistisch betrachtet werden, für die nicht-periodischen Multilayer ergab sich eine Wärmeleitfähigkeit von  $1,3 \text{ W/(m K)}$ . Damit können Si-Ge-Schichtsysteme mit einem ZT-Wert von ca. 0,1-0,2 bei einer Temperatur von 300 K in *cross-plane-Orientierung* mittels MBE hergestellt werden. Wie erste Messungen an gesputterten Schichtsystemen zeigten, lässt sich der ZT-Wert hier eventuell noch weiter steigern. Es wird erwartet, dass bei einer nicht-periodischen Abfolge der Si- und Ge-Einzelschichten die Wärmeleitfähigkeit auf Grund der nanokristallinen Struktur unterhalb der erreichten

Werte für die MBE Schichten liegt. Des Weiteren sollte es auch hier prinzipiell möglich sein, die elektrische Leitfähigkeit noch weiter zu erhöhen. Dies kann durch Verwendung von höher dotierten Targets einfach umgesetzt werden. Damit kann man für die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten von ähnlichen Werten ausgehen, mit einer Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit auf etwa  $0.7 \text{ W/(m K)}$  sollten für diese Herstellungsmethode ZT-Werte von  $0,3 - 0,4$  zu erwarten sein. Dies bedeutet eine Verbesserung des ZT-Wertes von ungefähr  $2 \cdot 10^{-3}$  für reines Si um zwei Größenordnungen.

## II.5 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit wurden keine Fortschritte auf dem Gebiet der Si-Ge-basierten Dünnschichten für thermoelektrische Anwendungen von anderen Gruppen erzielt die den erzielten Ergebnissen widersprechen. Neben theoretischen Arbeiten [52] [53], insbesondere zur thermischen Leitfähigkeit, gab es vereinzelt Veröffentlichungen zu den thermoelektrischen Eigenschaften von SiGe-Übergitterstrukturen, wobei es sich ausschließlich um experimentelle Werte für die Wärmeleitfähigkeit handelt [54] [55].

Folgende Veröffentlichungen anderer Stellen hatten einen Einfluss auf die Untersuchungen in diesem Förderprojekt. Theoretische Arbeiten haben gezeigt, dass nichtperiodische Schichtstrukturen eine drastische Senkung der Wärmeleitfähigkeit zur Folge haben können. Die Arbeiten beziehen sich auf isotopisch reine Siliciumschichten, aber auch auf pseudomorph gewachsene Heterostrukturen [56] [57]. Da diese Arbeiten das unmittelbare Ziel des Projektes tangieren, wurden Messungen an derartigen Si-Ge-Schichtstrukturen durchgeführt. Diese getroffenen Vorhersagen werden als außerordentlich wichtig für die Einsatzmöglichkeiten von Si-Ge-Schichtstrukturen angesehen. Auf der MRS-Tagung in San Francisco im April 2012 wurde über weitere Fortschritte bei der Verwendung von Si-Nanodrähten in der Thermoelektrik berichtet [58]. Erste Bauelementekonzepte wurden dazu präsentiert [59]. In der Verwendung von Quantenpunktstrukturen sind zwei QD Richtungen verfolgt worden: der Einbau von Quantenpunkten in Supergittern [60] und die Fabrikation von Kompositen mit eingebetteten Si-Nanopartikeln [61]. Für den letztgenannten Ansatz gehen wir von einem außerordentlich hohen Anwendungspotential aus.

## II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

### II.6.1 Diplomarbeiten/Bachelorarbeiten

Diplomarbeit Markus Trutschel: Thermoelektrische Eigenschaften von Si-Ge-Nanostrukturen (2010)

Diplomarbeit Stefan Kretschmar: Thermische Leitfähigkeit nanostrukturierter Dünnschichten (2011)

Masterarbeit Christian Kopka: Nasschemisches KOH-Ätzen von Si-Substraten (2012)

## II.6.2 Dissertationen

Katrin Bertram: Thermoelektrische Charakterisierung von Si-Ge-Dünnschichten (in Vorbereitung)

## II.6.3 Tagungsbeiträge

**Thermal conductivity of Si-Ge-based nanostructures.** K. Bertram, B. Fuhrmann, N. Geyer, A. Tonkikh, N. Wollschläger, P. Werner, H. S. Leipner, MRS Spring meeting San Francisco. 2013-04-02

**Silicon nanostructures for thermoelectric applications.** H. S. Leipner, P. Werner, N. Geyer, K. Bertram, M. Trutschel, B. Fuhrmann, A. Tonkikh, MRS Spring meeting San Francisco. 2013-04-02

**Thermische Leitfähigkeit von SiGe-Nanostrukturen.** K. Bertram, B. Fuhrmann, N. Geyer, A. Tonkikh, N. Wollschläger, P. Werner, DPG-Frühjahrstagung Regensburg. 2013-03-01

**Nanostructured silicon for thermoelectric applications.** Hartmut S. Leipner, Peter Werner, Nadine Geyer, Katrin Bertram, Markus Trutschel, Bodo Fuhrmann, Aleksandr Tonkikh, 1st International conference on Emerging advanced nanomaterials Brisbane, 2012-10-22 to 2012-10-25 (invited talk). 2012-10-22

**Thermoelektrik mit siliciumbasierten Dünnschichten.** Hartmut S. Leipner Statusseminar Thermopower Frankfurt/Main 2012-10-16/17 (invited talk). 2012-10-16

**Silicon-based thermoelectric thin films and devices.** Hartmut S. Leipner 4<sup>th</sup> Sino-German Symposium "The Silicon Age". Berlin 2012-09-18 to 23. Invited talk. 2012-09-23

**Cross-plane electrical conductivity measurement using finite element model.** Katrin Bertram, Markus Trutschel, Hartmut S. Leipner, ICT/ECT Joint Conference 2012, Aalborg 2012-08-01

**Thermoelectric characterization of Si/Ge superlattices.** M. Trutschel, K. Bertram, B. Fuhrmann, A. Tonkikh, P. Werner, H. S. Leipner, 9<sup>th</sup> European conference on Thermoelectrics, Thessaloniki 2011-06-01

**Characterization of Si-Ge superlattices.** K. Bertram, M. Trutschel, S. Kretschmer, B. Fuhrmann, A. A. Tonkikh, P. Werner, H. S. Leipner, European Materials Research Society Spring meeting Nice, 2011-05-09 – 13. 2011-05-09



**Thermoelectric properties of Si-Ge superlattices.** Katrin Bertram, Markus Trutschel, Stefan Kretschmer, Bodo Fuhrmann, Alexander Tonkikh, Peter Werner, Hartmut S. Leipner, MRS Spring Meeting San Francisco 2011. 2011-04-25

**Thermoelektrische Eigenschaften von Si- und Si-Ge-Dünnschichten.** Hartmut S. Leipner, Frühjahrsschule Thermoelektrik Köln 2011-04-01

**Thermoelectric characterization of Si-Ge superlattices.** K. Bertram, M. Trutschel, B. Fuhrmann, A. Tonkikh, P. Werner, H. S. Leipner, The 8<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics – ECT 2010 Como, 2010-09-22 to 2010-09-24.

**Thermoelectric characterization of Si-Ge superlattices.** Katrin Bertram, Markus Trutschel, Bodo Fuhrmann, Alexander Tonkikh, Peter Werner, Hartmut S. Leipner, European Materials Research Society Spring meeting Strasbourg, 2010-06-07 –2010-06-11

**Si- und Si-Ge-Dünnschichten für thermoelektrische Anwendungen.** Katrin Bertram, Statusmeeting Thermoelektrik Freiburg 2010-02-14

**Cross-plane-Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit.** Markus Trutschel, Statusmeeting Thermoelektrik Freiburg 2010-02-14

**Si- und Si-Ge-Dünnschichten für thermoelektrische Anwendungen.** Hartmut S. Leipner, Meeting „Werkstofftechnologien von morgen – Wissenschaftliche Vorprojekte in Werkstoff- und Nanotechnologien (WING)“ Jülich. 2010-02-08

#### II.6.4 Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

**Thermal conductivity of SiGe-based nanostructures.** Katrin Bertram, Markus Trutschel, Alexander Tonkikh, Peter Werner, and Hartmut S. Leipner (in Vorbereitung)

**Cross-plane electrical conductivity measurement using finite element model.** Katrin Bertram, Markus Trutschel, Alexander Tonkikh, Peter Werner, and Hartmut S. Leipner (in Vorbereitung)

**Accuracy of electrical conductivity measurements of very thin Si/Ge superlattices.** Markus Trutschel, Katrin Bertram, Alexander Tonkikh, Peter Werner, and Hartmut S. Leipner (in Vorbereitung)

#### II.6.5 Weitere Präsentationen und Publikationen

**Thin film investigations.** Hartmut S. Leipner, Bodo Fuhrmann, Meeting at Oerlikon, Balzers, 2010-02-22

**Dünnschichtmaterialien für thermoelektrische Anwendungen.** Hartmut S. Leipner, Eingeladener VDI-Vortrag am ISIS, Universität Bremen, 2010-04-21

**Charakterisierung von Sputterschichten aus thermoelektrisch effektiven Materialien.** IZM-Jahresbericht 2010, Katrin Bertram, Frank Heyroth, Frank Syrowatka, Hartmut S. Leipner, Matthias Stordeur, Bernd Engers, 2010-12-31

**Thermoelectric characterization of Si-Ge superlattices.** , Hartmut Leipner, Katrin Bertram, Eingeladener Vortrag am IFW Dresden, 2012-02

**Herstellung von Ge-Si-Dünnschichten durch DC-Sputtern für thermoelektrische Anwendungen.** Andreas Kipke, Hartmut S. Leipner, Katrin Bertram, Frank Syrowatka, Sven Schlenker, Martin Schade, Sandy Bennemann, J. Bauer, Jahresberichts des Nanotechnikums Weinberg 2011, 2012-06-01

**Messung der thermischen Leitfähigkeit an Si/Ge Übergitterstrukturen.** Katrin Bertram, Hartmut S. Leipner, Alexander Tonkikh, Peter Werner, Jahresberichts des Nanotechnikums Weinberg 2011, 2012-06-01

**Charakterisierung der anisotropen elektrischen Eigenschaften sehr dünner Schichten durch lithographisch erzeugte Messstrukturen.** Markus Trutschel, Katrin Bertram, Peter Werner, Alexander Tonkikh, Jens Bauer, Hartmut S. Leipner, Jahresberichts des Nanotechnikums Weinberg 2011, 2012-06-01

**Si-based epitaxial structures for thermoelectric applications.** A. A. Tonkikh, K. Bertram, H. S. Leipner, N. D. Zakharov, P. Werner, Jahresberichts des Nanotechnikums Weinberg 2012, 2013-06-01

Patenteinreichung zum „**Sputtern von dotierten Si-Ge-Multischichtsystem für thermoelektrische Anwendungen**“ (geplant)

## **III Erfolgskontrollbericht**

siehe Anlage

## IV Kurzfassung – Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel <b>Thermoelektrische Charakterisierung und lithographische Strukturierung von Si-Ge- Schichtstrukturen</b>		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Leipner, Hartmut S.	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.02.2013	6. Veröffentlichungsdatum 30.08.2013
	7. Form der Publikation	
	8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften Heinrich-Damerow-Str. 4 06120 Halle	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
11. Seitenzahl 62		
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn		13. Literaturangaben 62
	15. Abbildungen 57	
	16. Zusätzliche Angaben	

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung	
<p>Das Verbundprojekt „Si- und Si-Ge-Dünnschichten“ diente als wissenschaftliches Vorprojekt zur Realisierung der technologischen Grundlagen für effiziente thermoelektrische Dünnschichtelemente auf der Basis von Silicium und Germanium. Zur Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl ZT sollten dabei insbesondere verschiedene Konzepte der Nanostrukturierung eingesetzt und hinsichtlich ihrer Verwertungschancen bewertet werden. Im Rahmen des Teilvorhabens 4 wurden die dazu notwendigen physikalischen Messverfahren entwickelt und den anderen Projektpartnern bereitgestellt. Die Charakterisierung umfasste dabei die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizienten, der thermischen Leitfähigkeit, sowie die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit. Ein weiterer Schwerpunkt lag dabei auf der Entwicklung und Bereitstellung von Lithographietechniken um die jeweiligen Proben gezielt für die einzelnen Messverfahren kontaktieren zu können. Während der Projektlaufzeit ergab sich daraufhin die Notwendigkeit umfassende FEM-Simulationen zu den einzelnen Messstrukturen anzufertigen. Mittels dieser bereitgestellten Techniken war es möglich eine umfassende Charakterisierung der Proben aus dem TV 1 und TV 2, sowie der mittels DC Magnetron hergestellten Proben durchzuführen. Weiterhin wurden strukturelle Untersuchungen an den Proben durchgeführt. Dabei zeigten sich bei den mittels GLAD hergestellten Proben Probleme bezüglich der Haftbarkeit auf den verwendeten Substraten. Es konnten jedoch einige Proben erfolgreich hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit charakterisiert werden. Es zeigte sich dabei, dass durch Temperung bei 100°C eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch ein Ansteigen in der Beweglichkeit der Ladungsträger erreicht werden kann. Für die mittels MBE hergestellten Schichten wurden zwei grundlegende Ansätze verfolgt. Ausgangspunkt waren dabei die Si-Ge-Übergitterstrukturen, bei diesen konnte gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung des Ge-Gehaltes eine drastische Absenkung der Wärmeleitfähigkeit erreicht werden kann. Einen zweiten Ansatz stellten sogenannte nicht-periodische Si-Ge-Multischichten dar. Es gelang bei entsprechend hoch gewähltem Ge-Gehalt (~ 17%) die Wärmeleitfähigkeit noch mal zu senken. Insbesondere konnte durch diesen Ansatz eine Reduzierung von teilweise mehr als 50 %, verglichen mit den Si-Ge-Übergitterstrukturproben, der in-plane Wärmeleitfähigkeit erreicht werden. Während die Herstellungsmethoden GLAD und MBE sehr gut geeignet sind, verschiedene Modell-Ansätze bezüglich grundlegender Materialeigenschaften zu überprüfen, stellt das Sputtern eine wesentlich industrienahere Abscheidemethode dar. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, dotierte und elektrisch leitfähige Si-Ge-Dünnschichten mittels DC-Magnetron-Sputtern herzustellen. Dabei wurden umfassende elektrische und strukturelle Untersuchungen durchgeführt, sowie Ramanspektren angefertigt um die optimalen Temperbedingungen zu ermitteln.</p>	
19. Schlagwörter	
Silicium, Germanium, Dünnschicht, Thermoelektrik, Elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient, Wärmeleitfähigkeit, Übergitterstruktur, MBE, GLAD, Sputtern	
20. Verlag	21. Preis

## V Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Report	
3. title <b>Thermoelectric characterization and lithographic structuring of Si-Ge-thin films</b>		
4. author(s) (family name, first name(s)) Leipner, Hartmut S	5. end of project 28.02.2013	
	6. publication date 30.08.2013	
	7. form of publication	
8. performing organization(s) (name, address) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften Heinrich-Damerow-Str. 4 06120 Halle	9. originator's report no.	
	10. reference no. 03X3541A	
	11. no. of pages 62	
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	13. no. of references 62	
	14. no. of tables 5	
	15. no. of figures 57	
16. supplementary notes		

17. presented at (title, place, date)	
18. abstract	
<p>The collaborative research project „Si- and Si-Ge- thin films for thermoelectric applications” served as a scientific pre-project to realize the technological fundamentals for high-efficiency thermoelectric thin film devices on the base of silicon and germanium. Different methods of nanostructuring were used and evaluated, with respect to further industrial processes, to achieve a higher figure of merit ZT. Within the subproject 4 the necessary measurement methods were developed and provided to the other project partner. The characterization included the measurement of the electrical conductivity, the Seebeck coefficient, the thermal conductivity, the charge carrier concentration and mobility. A second focus lied on the development of lithographic methods to get the necessary measurement structures for the different characterization methods. To realize proper measurement structures it was needed to use FEM simulations for the single measurement techniques. All these steps were used to characterize successful the samples of subproject 1, subproject 2 and samples prepared with dc magnetron sputtering. Furthermore the structure of the samples was investigated. Samples prepared by GLAD showed an insufficient adhesion on the substrate. Nevertheless, it was possible to measure the electrical conductivity of some samples. It was shown that an annealing step at 100 °C leads to an enhancement in the electrical conductivity due to a higher mobility of the charge carrier. Two different approaches of MBE grown films were investigated. The first one was the case of Si-Ge superlattices, where a distinct reduction of the thermal conductivity was achieved for samples with a higher Ge content. The second approach was to investigate the influence of non-periodic structuring. With these structures it was possible to get a further reduction in the thermal conductivity in the cross-plane direction, if the Ge content was about 17 %. Furthermore, the in-plane thermal conductivity was 50 % percent lower compared to the superlattice structures. With the MBE technique and the GLAD it is possible to prepare samples which can be used to investigate basic research questions. For industrial applications a faster and cheaper deposition method, like sputtering, is necessary. It was shown, that thin Si-Ge superlattices films can be grown by dc magnetron sputtering, which are doped and electrical conductive. These samples were extensive electrical and structural characterized, to determine the best annealing conditions.</p>	
19. keywords	
Silicon, Germanium, Thin film, Thermoelectric, Electrical conductivity, Seebeck coefficient, Thermal conductivity, MBE, GLAD, Sputtering	
20. publisher	21. price

## VI Literatur

[1]	B. Fuhrmann, H. S. Leipner, H.-R. Höche, L. Schubert, P. Werner, U. Gösele: Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy. <i>Nano Lett.</i> 5 (2005) 2524.
[2]	J. Bauer, V. Gottschalch, H. Paetzelt, G. Wagner, B. Fuhrmann, H. S. Leipner: MOVPE growth and real structure of vertical-aligned GaAs nanowires. <i>J. Cryst. Growth</i> 298(2007) 625.
[3]	H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, C. Himcinschi, A. Berger, H. Leipner, A. Dadgar, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, M. Zacharias: Vapour-transport-deposition growth of ZnO nanostructures: switch between c-axial wires and a-axial belts by indium doping. <i>Nanotechnol.</i> 17(2006) S231.
[4]	C. Patzig, B. Rauschenbach, B. Fuhrmann, H. S. Leipner: Growth of Si nanorods in honeycomb and hexagonalclosed- packed arrays using glancing angle deposition. <i>J. Appl. Phys.</i> 103(2008) 024313.
[5]	H. Cheng, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Syrowatka, H. S. Leipner: Ordered arrays of complex structures fabricated by nano pinhole lithography, MRS Meeting Boston 2007 (Best poster award).
[6]	N. Geyer, B. Fuhrmann, H. Cheng, F. Syrowatka, H. S. Leipner: Fabrication of complex structures with an array of nanopinhole cameras. <i>Proc. SPIE 8102, Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices VIII</i> , 81020W 2011
[7]	M. Schade, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Heyroth, P. Werner, H. S. Leipner: High-resolution analytical electron microscopy of silicon nanostructures. <i>phys. stat. sol. ® 6</i> (2008) 690.
[8]	M. Schade, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Heyroth, H. S. Leipner: High-resolution analytical electron microscopy of catalytically etched silicon nanowires. <i>Appl. Phys. A</i> 95 (2008) 325.
[9]	K. Rothe: Charakterisierung von Sputterschichten aus thermoelektrisch effektiven Materialien. Diplomarbeit, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften Halle 2008.
[10]	K. Rothe, M. Stordeur, H. Leipner, F. Heyroth, B. Engers: Structural change and power factor enhancement of thermoelectric p-type films. <i>Verhandl. DPG</i> (2008) HL 31.52.
[11]	K. Bertram, M. Stordeur, F. Heyroth, H. S. Leipner: Dynamic in situ observations of electrical and structural changes in thin thermoelectric $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ films. <i>J. Appl. Phys.</i> 106 (2009) 063711.
[12]	P. Das Kanungo, N. D. Zakharov, J. Bauer, O. Breitenstein, P. Werner, U. Goesele: Controlled in situ boron doping of short silicon nanowires grown by MBE. <i>Appl. Phys. Lett.</i> 92 (2008) 263107.
[13]	Focus on thermoelectrics and nanomaterials – Opportunities for efficient energy conversion. Weinheim: Wiley-VCH 2007, <i>phys. stat. sol. ® 1</i> , issue 6 (2007).
[14]	J. Sommerlatte et al.: <i>Phys. J.</i> 6 (2007) 35. Harvesting energy through thermoelectrics: Power generation and cooling. Ed. T. M. Tritt, M. A. Subramanian. Warrendale: Materials Research Society 2006, <i>Mater. Res. Bull.</i> 31, issue 3 (2006).
[15]	G. W. Crabtree, N. S. Lewis: <i>Phys. today</i> 3 (2007) 37.
[16]	G. A. Slack in: <i>CRC Handbook of thermoelectrics</i> . Ed. D. M. Rowe. Boca Raton: CRC Press 1995, S. 407.
[17]	M. S. Dresselhaus et al.: <i>Fiz. tverd. tela</i> 41 (1999) 755; <i>Adv. Mater.</i> 19 (2007) 1043.
[18]	L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus: <i>Phys. Rev. B</i> 47 (1993) 12727.
[19]	R. Venkatasubramanian et al.: <i>Nature</i> 413 (2001) 597; T. C. Harman et al.: <i>Science</i> 297 (2002) 2229.



[20]	T. M. Tritt, M. A. Subramanian: MRS Bull. 31 (2006) 188.
[21]	S. M. Lee et al.: Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2957.
[22]	A. A. Balandin, O. L. Lazarenkova: Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 415.
[23]	Y. Bao et al.: J. Electrochem. Soc. 152 (2005) G432.
[24]	D. Vashaee, A. Shakouri: Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 106103.
[25]	A. M. Rao et al.: MRS Bull. 31 (2006) 218.
[26]	A. I. Boukai et al.: Nature 451 (2008) 168; A. I. Hochbaum et al.: Nature 451 (2008) 163.
[27]	D. Li et al.: Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3186.
[28]	N. Mingo: Phys. Rev. B 74 (2006) 125402; N. Mingo, D. A. Broido: J. Appl. Phys. 101 (2007) 014322.
[29]	H.H. Berger, Dig. Tech. Pap. ISSCC (1969) 160-161.
[30]	Koga, X. Sun, S.B. Cronin und M.S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 75(16) 2438-2440, 1999.
[31]	C. Koppka, Nasschemisches KOH-Ätzen von Si-Substraten, Masterarbeit Universität Leipzig, 2012.
[32]	S. Kretschmer, Thermische Leitfähigkeit nanostrukturierter Dünnschichten, Diplomarbeit MLU-Halle, 2011.
[33]	Katrin Bertram, Markus Trutschel, Hartmut S. Leipner, Cross-plane electrical conductivity measurement using finite element model, ICT/ECT Joint Conference 2012, Aalborg 2012-08-01
[34]	Katrin Bertram, Markus Trutschel, Bodo Fuhrmann, Alexander Tonkikh, Peter Werner, Hartmut S. Leipner, Thermoelectric characterization of Si-Ge superlattices. European Materials Research Society Spring meeting Strasbourg, 2010-06-07 –2010-06-11
[35]	K. Bertram, M. Trutschel, B. Fuhrmann, A. Tonkikh, P. Werner, H. S. Leipner, Thermoelectric characterization of Si-Ge superlattices. The 8 <sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics – ECT 2010 Como, 2010-09-22 to 2010-09-24.
[36]	Katrin Bertram, Markus Trutschel, Hartmut S. Leipner, Thermoelectric characterization of thin heterostructures, ICT/ECT Joint Conference 2012, Aalborg 2012-08-01
[37]	C. Patzig, B.Fuhrmann, H.S. Leipner und B. Rauschenbach, J. Nanosci. & Nanotechnol. 8 (2008) 1-7
[38]	M. Trutschel, Thermoelektrische Eigenschaften von Si/Ge-Nanostrukturen, Diplomarbeit MLU-Halle, 2010.
[39]	M. Trutschel, K. Bertram, A. Tonkikh, P. Werner und H.S. Leipner, in Oral Presentation ECT 2011, Thessaloniki, 2011.
[40]	K. Bertram, M. Trutschel, S. Kretschmer, B. Fuhrmann, A. A. Tonkikh, P. Werner, H. S. Leipner, Characterization of Si-Ge superlattices. European Materials Research Society Spring meeting Nice, 2011-05-09 – 13. 2011-05-09
[41]	A. Jaquot et al.: J. Electronic Mat. 39 (2010) 1621.
[42]	T. Borca-Tasciuc, A.R. Kumar, and G. Chen, Review of Scientific Instruments 72, 2139 (2001).
[43]	L. Kubicár, V. Vretenár, U. Hammerschmidt, Int. J. Thermophysics, : 26 (2005) 507
[44]	Schott, Data Sheet, URL: <a href="http://www.schott.com/advanced_optics/english/abbe_datasheets/schott_datasheet_n-bk7.pdf">http://www.schott.com/advanced_optics/english/abbe_datasheets/schott_datasheet_n-bk7.pdf</a>
[45]	M. Assael, K. Antoniadis, Jiangtao Wu, Int. J. Thermophysics 29 (2008) 1257
[46]	M. Assael, S. Botsios, K. Gialou, I. Metaxa, Int. J. Thermophysics 26 (2005) 1595
[47]	U. Hammerschmidt, V. Meier, Int. J. Thermophysics 27 (2006) 840

[48]	B. Abeles, <i>Physical Review</i> 131 (1963) 1906
[49]	A. Frachioni et al., <i>JAP</i> 112 (2012) 014320
[50]	B. Yang, J.L. Liu, K.L. Wang, and G. Chen, <i>Applied Physics Letters</i> 80 (2002) 1758.
[51]	J. R. Watling et al., <i>JAP</i> 110 (2011) 114508
[52]	J. B. Haskins <i>et al.</i> , <i>Nanotechnology</i> 22 (2011) 155701
[53]	V. Samedi and V. Tomar, <i>ASME Conf. Proc.</i> 2011, T30034 (2011)
[54]	Chun-Kai Liu et al., <i>J. Appl. Phys.</i> 104 (2008) 114301
[55]	A. Druzhinin et al., <i>physica status solidi (c)</i> 8 (2011) 867–870
[56]	7 A. Frachioni, B. E. White, <i>J. Appl. Phys.</i> 112, 14320 (2012).
[57]	8 C. Heiliger (U Gießen), Vortrag auf der DPG-Frühjahrstagung Dresden und persönliche Kommunikation (2012).
[58]	9 B. M. Curtin, J. E. Bowers, <i>Mater. Res. Soc. Symp. Proc.</i> 1408, 10.1557/opl.2012.194 (2012).
[59]	10 D. Dávila, Dissertation Barcelona (2012); D. Dávila, A. Tarancón, M. Fernández-Regúlez, C. Calaza, M. Salleras, A. San Paulo, L. Fonseca, <i>J. Micromech. Microeng.</i> 21, 104007 (2011).
[60]	11 A. Rastelli, persönliche Mitteilung (2012);
[61]	D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. A. Balandin, V. M. Fomin, A. Rastelli, O. G. Schmidt, <i>Phys. Rev. B</i> 84, 16541 (2011).
[62]	P. Sutter, <i>Magnetron Sputter Epitaxie of Si-Ge Heterostructures</i> ; Diss. ETH Zürich Nr. 11923 (1996)