

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

Abschlußbericht zum Verbundvorhaben

Niederdimensionale thermoelektrische Materialien für Energiewandler

IFW-Teilvorhaben:

Niederdimensionale thermoelektrische Materialien auf der Basis halbleitender Silizide und Silizium/Germanium-Übergittern

Projektlaufzeit 01.01.1998 bis 31.12.2002

Förderkennzeichen 03N2014B

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden Abteilung Dünnschichtsysteme und Nanostrukturen

> Projektleiter Prof. Armin Heinrich⁺ Dr. J. Schumann

> > Juni 2003

Inhaltsverzeichnis

I. Allgemeiner Teil

- 1. Aufgabenstellung des Vorhabens
- 2. Voraussetzungen für die Vorhabensdurchführung
- 3. Planung und Ablauf des Vorhabens
- 4. Nutzbarer wissenschaftlicher und technischer Stand
- 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

II. Berichtsteil

- 1. Darstellung der wesentlichen Ergebnisse
- 1.1. Schaffung der gerätetechnischen Voraussetzungen für die Darstellung und Untersuchung niederdimensionaler thermoelektrischer Multilagen
- 1.1.1. Meßtechnische Voraussetzungen
- 1.1.2. Beschichtungstechnische Voraussetzungen
- 1.2. ReSi_{1.76}-Einzelschichten
- 1.2.1. Kosputterschichten
- 1.2.2. FTS-Compoundtargetschichten
- 1.2.3. Epitaktische MBE-Schichten
- 1.2.4. Einkristalluntersuchungen
- 1.3. ReSi_{1.76} / Si-Stapelschichten
- 1.4. Si / Ge Übergitterstrukturen
- 1.4.1. Auswahl des Übergittersystems
- 1.4.2. Sputterepitaxie von symmetrisch verspannten Si / Ge Übergitterstrukturen
- 1.4.3. Strukturelle Charakterisierung von Si / Ge Übergitterstrukturen
- 1.4.4. Elektrische und thermoelektrische Charakterisierung von Si / Ge Übergitter-strukturen
- 1.5. Si / Ge basierte thermoelektrische Funktionsbauelemente
- 1.6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen
- 2. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertung der Ergebnisse
- 3. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen
- 4. Liste der erfolgten und geplanten Veröffentlichungen und Patente
- 5. Literaturzitate

I. Allgemeiner Teil

1. Aufgabenstellung des Vorhabens

Die Aufgabenstellung für das Verbundvorhaben leitet sich unmittelbar aus der kritischen Analyse des Standes und der Perspektiven zur thermoelektrischen Energiewandlung ab, die sich zum Zeitpunkt der Aufnahme der Projektarbeit zu einer etablierten Technologie für militärische Applikationen und kosmische Missionen entwickelt hatte. Im zivilen und terrestrischen Bereich wurden bislang lediglich einige Nischenapplikationen realisiert. Die bekannten Vorteile der thermoelektrischen Energiewandlung in Gestalt deren Umweltfreundlichkeit, Standortunbhängigkeit, hohen Standzeiten und Wartungsfreiheit resultieren auf dem Hintergrund eines relativ hohen Aufkommens an Abwärme in vielen technischen Bereichen landläufig in einer hohen Erwartungshaltung gegenüber dieser alternativen Energiegewinnungstechnologie. Der erreichte technische Stand, der durch eine ungünstige Leistungsumsatz-Gewicht-Relation (Watt/kg) und durch ein inakzeptables Kostenniveau (EUR/Watt) gekennzeichnet ist, steht dazu im krassen Widerspruch. Die Hauptursache für diese missliche Situation ist vorrangig in der Nichtverfügbarkeit effizienter thermoelektrischer Materialien zu sehen. Dennoch ist die Überzeugung, dass ein Durchbruch zu einem applikationsrelevanten Niveau erreicht werden kann, in der thermoelektrischen community ungebrochen. Davon zeugen zahlreiche Vorschläge für alternative Wege, die aus dem Niedrigeffizienzgebiet Z*T≤1 herausführen sollen.

Ein physikalisch sehr anspruchsvolles und besonders aussichtsreiches Konzept wurde von Hicks, Dresselhause und Harman vorgeschlagen [1,2,3,4]. Die genannten Autoren zeigten zunächst in theoretischen Arbeiten, daß in ein- und zweidimensionalen Systemen eine drastische Erhöhung der thermoelektrischen Effizienz Z wie auch der dimensionslosen Größe Z*T möglich ist. Die Realisierung solcher niedrig-dimensionaler Leitfähigkeitsphänomene ist in geeigneten Mehrlagenstrukturen denkbar, in denen thermoelektrisch aktive 2d-Schichten durch elektrisch passive Zwischenschichten getrennt sind. In Analogie zu den bekannten quantum well-Halbleiterstrukturen sollten deshalb geeignet dimensionierte Stapel aus thermoelektrisch effizienten Halbleiterschichten mit unterschiedlicher Bandlücke zu einer deutlichen Effizienzsteigerung führen. Der eigentlich zweidimensionale Transport findet dann in dem Material mit der geringeren Bandlücke (well) statt, während das Material mit der größeren Bandlücke (barrier) die trennende Zwischenschicht bildet. Die makroskopische thermoelektrische Effizienz (Z_{3d}) eines solchen Systems wird durch die entstehende Parallelschaltung aus well- und barrier-Schichten bestimmt. Damit werden die durch quantum confinement erzeugten hohen Effizienzwerte in den well-Schichten (Z_{2d}) in realen Strukturen durch die Barriereneinflüsse reduziert, allerdings wirken die Barriereschichten in der Regel als Phononenstreuer, wodurch die Wärmeleitfähigkeit der Schichtstapel gesenkt wird.

Nach der theoretischen Begründung des beschriebenen alternativen Konzeptes für effiziente Thermoelektrika wurden relativ rasch sogenannte *proof of principle*-Experimente bekannt, in denen die theoretischen Vorhersagen partiell bestätigt wurden [5,6]. Allerdings ist festzustellen, daß aufgrund der erheblichen präparativen Schwierigkeiten sich das erreichte Ergebnisniveau bei unterschiedlichen Gruppen stark voneinander unterscheidet. Aus diesem Grunde entschied sich das Projektkonsortium für die Aufnahme des vorliegenden Vorhabens mit den folgenden Arbeitszielen:

- Auswahl geeigneter Materialien für die thermoelektrisch aktive Schicht und die Barriereschicht, die in einem ausgedehnten Temperaturbereich eingesetzt werden können
- Entwicklung von angepaßten Depositionstechnologien für die Herstellung von nanoskaligen Multilagen mit hoher struktureller Perfektion
- Erarbeitung geeigneter Methoden zur strukturellen und elektrischen und thermischen Charakterisierung der nanoskaligen Schichtsysteme
- Experimentelle Aufklärung des thermoelektrischen Transportverhaltens der Multilagen in Korrelation zu den Abscheideparametern und den theoretischen Voraussagen zur thermoelektrischen Effizienz beim Übergang vom dreidimensionalen zum zweidimensionalen Verhalten
- Herstellung und Charakterisierung von Demonstrator-Bauelementen für die thermoelektrische Energiewandlung und Ableitung von Schwerpunkten für anwendungsorientierte Nachfolgearbeiten

Unter Berücksichtigung der bei den Verbundpartnern vorhandenen Expertise auf dem Gebiet der Thermoelektrik-Forschung wurde in den Detailplänen der Einzelvorhaben eine arbeitsteilige Spezialisierung realisiert, die für das IPM Freiburg und das IFW Dresden die Präparation und Charaktersierung der Multilagenstrukturen vorsah, während der Arbeitsschwerpunkt der FH Wiesbaden auf der theoretischen Modellierung und experimentellen Aufklärung der thermischen Eigenschaften der Schichtsysteme lag. Die Arbeitsteilung zwischen dem IPM Freiburg und dem IFW Dresden basierte Wahl der zu untersuchenden Materialklassen. Da es auf Grund des Kenntnisstandes zu den thermoelektrischen Materialien notwendig erschien, für das Überstreichen eines großen Einsatztemperaturbereiches mehrere Thermoelektrika in Betracht zu ziehen, konzentrierte sich das IPM Freiburg auf die quarternären (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-Verbindungen und Pb-Chalkogenide für den Temperaturbereich zwischen 200K und 600K, während am IFW Dresden die halbleitenden Silizide in den Mittelpunkt der Untersuchungen gestellt wurden, die Einsatztemperaturen zwischen 500K und 9000K erlauben sollten. Daraus ergab sich für das IFW Dresden die konkrete Aufgabenstellung, am Beispiel von nanoskaligen Multilagen auf der Basis von halbleitenden Siliziden zu untersuchen, inwieweit die theoretische Voraussagen zur thermoelektrischen Effizienzsteigerung experimentell umsetzbar sind. Im Hinblick auf eine möglichst hohe Applikationsrelevanz wurde als Depositionsverfahren das Magnetronsputtern ausgewählt, für das zu einer möglichst sicheren Gewährleistung der Magnetron-Sputterepitaxie die face-to-face Anordnung als die Methode der Wahl favorisiert wurde. Als Modellsubstanz aus den insgesamt neun möglichen Siliziden wurde das Re-Silizid ausgewählt, da es auf Grund seiner niedrigen Bandlücke ein aussichtsreiches niederohmiges Material mit guten thermoelektrischen Eigenschaften sein sollte. Neben der Schaffung der materiellen Voraussetzungen (Aufbau der Sputterepitaxie-Anlage und Komplettierung der Meßtechnik durch einen Wärmeleitungs- und Halleffektmeßplatz) bestand die werkstoffwissenschaftliche Zielstellung in den folgenden drei Schwerpunkten:

1. Realisierung der thermoelektrisch aktiven Silizidschicht mit zweidimensionalem Transportverhalten und Ermittlung deren Leistungsfaktors $P=S^2\sigma$.

- 2. Realisierung von Multilagen aus zweidimensionaler aktiver Schicht und elektrisch passiver Zwischenschicht, deren thermische Eigenschaften so beschaffen sein müssen, daß der Zuwachs an Leistungsfaktor *P* der aktiven Schicht sich höchstmöglich in einem Effizienzgewinn für den Gesamtstapel wiederspiegelt, d.h. daß Verluste durch die thermische Leitfähigkeit der Barrieren möglichst nicht zu einer Reduzierung des durch Ladungsträger-confinement erzielten Gewinnes führen.
- 3. Konstruktion und Bau eines geeigneten Demonstrators für den Nachweis der angestrebten Effizienzerhöhung.

2. Voraussetzungen für die Vorhabensdurchführung

Die Arbeitsgruppe der Antragsteller konnte zu Projektbeginn auf mehrjährige Erfahrung auf dem Gebiet des elektrischen Transportes von dünnen Schichten zurückgreifen. Im Mittelpunkt stand das System CrSi(O,N), das als silizidhaltiger Dünnschichtwerkstoff hinsichtlich seiner Eignung als Widerstandsmaterials allseitig untersucht wurde. Aus physikalischer Sicht stand bei diesen Materialien das Problem, Schichten in geeigneter Weise so zu präparieren, daß sie strukturell und kompositionell möglichst nahe am Metall-Isolator-Übergang liegen, was mit Hilfe von Transportuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur ausführlich untersucht wurde. Damit gelang es, die Materialien an ihrem hochohmigen Limit auszunutzen. Es wurde gefunden, daß Schichten mit nanodisperser Struktur eine sehr gute Eignung für Chipbauelemente mit extremen Parametern aufweisen, was sich in der Realisierbarkeit von hochstabilen Präzisionsbauelementen in einem ausgedehnten Widerstandsbereich unter besonderer Berücksichtigung des extremen Hochohmbereiches widerspiegelt. Diese Arbeiten zu silizid-basierten Materialien für resistive Applikationen wurden in der jüngsten Vergangenheit auf thermoelektrische Anwendungsfälle ausgedehnt. Dabei wurde zunächst der Einfluß der Heterogenisierung der Struktur auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Bekanntermaßen zeigen nanodisperse Schichten immer dann besondere Eigenschaften, wenn die Strukturlängen mit den charakteristischen Streulängen für den elektrischen Transport vergleichbar werden. Diese Untersuchungen wurden zunächst an binären Cr-Si-Schichten begonnen, aber relativ rasch auch auf andere halbleitende Übergangsmetall-Silizid-Systeme ausgedehnt. Die Wahl der halbleitenden Silizide als thermoelektrischen Funktionswerkstoff begründet sich in deren hoher thermischen Stabilität und der Kompatibilität mit der Si-Technologie. Darüberhinaus verfügt die internationale thermoelektrische Community noch nicht über eine abschließende Bewertung des Applikationspotentiales der Silizide, was weiteren Forschungsbedarf für diese Materialklasse nahelegt.

Im Rahmen eines BMBF-Vorhabens zu "Halbleitenden Siliziden für die Photovoltaik" beteiligte sich die IFW-Arbeitsgruppe an der Darstellung und Aufklärung der Transporteigenschaften der Verbindung Ir₃Si₅ gemeinsam mit dem Hahn-Meitner-Institut Berlin. Daneben wurden auch Arbeiten zu den Systemen Fe-Si und Re-Si aufgenommen, für die im Rahmen eines BMBFthermoelektrische Vorhabens zur "Schichtentwicklung für Sensoren und Generatoren" Untersuchungen sowohl an dünnen Schichten als auch an Einkristallen durchgeführt wurden. Hierbei wurde mit den Einkristall-arbeiten das Ziel verfolgt, das mögliche Parameterpotential der Materialien auszuloten sowie eine Interpretationshilfe für die Dünnschichtuntersuchungen zu gewährleisten. Die Schichtuntersuchungen erfolgte an polykristallinen Proben, die mittels Raumtemperaturdeposition hergestellt und zur Struktur- und Phasenausbildung sowie zur Optimierung des Transportverhaltens einer nachfolgenden Wärmebehandlung unterzogen wurden. Dabei wurde beim System Fe-Si ein Entwicklungsstand erreicht, der die Aufnahme von sensorischen Bauelementen auf Silizidbasis ermöglicht.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Arbeitsplan des Vorhabens gliederte sich in die folgenden vier Säulen:

- 1. Schaffung der mess- und beschichtungstechnischen Voraussetzungen
- 2. Präparation und Untersuchung von epitaktischen Einzelschichten auf Rheniumsilizidbasis
- 3. Präparation und Untersuchung von (ReSi_{1.76}/Si)_n Mehrfachschichten
- 4. Präparation und Untersuchung eines Demonstrators auf Basis von epitaktischen Multilagen

Zu 1.: Im Zusammenhang mit dem Projektziel für das IFW-Teilvorhaben, nanoskalige thermoelektrische Multilagenanordnungen für Einsatztemperaturen oberhalb Raumtemperatur zu entwickeln und zu untersuchen, war es erforderlich, die vorhandene Tieftemperaturmeßtechnik (4.2K≤T≤300K) für die Untersuchungen des Halleffektes zu hohen Temperaturen hin auszudehnen. Dazu wurde ein supraleitender 9T-Magnet mit einer Warmbohrung im Rahmen der Institutshaushaltfinanzierung angeschafft und mit einem geeigneten Probenhalter für Temperaturen bis 750K komplettiert.

Der Aufbau einer in situ-Meßeinrichtung für die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft in der UHV-Depositionsanlage wurde zugunsten des Aufbaues eines Wärmeleitfähigkeitsmeßplatzes umgewidmet. Dies erwies sich aus zwei Gründen als erforderlich: Zum einen muß berücksichtigt werden, daß Messungen an Übergittern, die epitaktisch auf Silziumsubstraten aufgewachsen sind, ohne spezielle Strukturierungsvorkehrungen keine exakten Meßdaten zu den Übergittereigenschaften liefern. Darüberhinaus sind bereits hinreichende genaue ex situ-Meßmöglichkeiten für den Widerstand die Thermokraft vorhanden. Zum anderen zeigte sich, daß Untersuchungen und zur Wärmeleitfähigkeit an der FH Wiesbaden im Grunde genommen nur ausgeführt werden können, wenn bei Benutzung von löslichen Substraten die zu untersuchenden Schichten als freitragende Objekte präpariert werden können. Dies schien für Schichten, die mittels eines Epitaxieverfahrens auf der Basis von Si-Substraten hergestellt werden, zunächst kaum realisierbar. Deshalb galt es, eine Meßverfahren zu entwickeln, das es gestattet, die Wärmeleitfähigkeit möglichst oberflächensensitiv zu messen. Die 3ω-Methode schien dafür optimale Voraussetzungen zu bieten, weshalb für dieses Meßverfahren ein entsprechender Meßplatz aufgebaut wurde.

Bei der Schaffung der beschichtungstechnischen Voraussetzungen war davon ausgegangen wurden, daß im Hinblick auf die hohe Applikationsrelevanz thermoelektrischer Materialien die Sputtertechnik als etabliertes Verfahren für die Schichtabscheidung genutzt werden sollte. Deshalb wurde die Entwicklung der Sputterepitaxie zur Präparation thermoelektrischer Multilagen zu einem zentralen Arbeitspaket in dem vorstehenden Vorhaben. Wie der Analyse des Standes der Technik zu entnehmen war, konnten mit der speziellen Sputtergeometrie, dem *Faced Target Sputtering,* erfolgreich supraleitende und magnetische Schichten epitaktisch abgeschieden werden. Deshalb

wurde der Aufbau einer Anlagentechnik für das *Faced Target Sputtering* in den Arbeitsplan aufgenommen. Dazu wurde zunächst ein Versuchsaufbau im institutsinternen Eigenbau eingerichtet, auf der Grundlage dessen Erprobung dann eine kommerzielle Anlage spezifiziert wurde. Für die Lösung von grundlegenden Fragen zur Festphasenepitaxie von Siliziden wurde eine weitere UHV-Beschichtungsanlage modifiziert, in der durch Elektronenstrahl-Kodeposition in Analogie zur MBE epitaktische Silizidlayer erzeugt werden können.

Zu 2.: Rhenium-Silizium-Schichten waren in der Arbeitsgruppe kein neues System, da bereits längere Zeit vor Projektaufnahme dieses Silizidsystem als nanokristalline thermoelektrische Funktionsschicht untersucht wurde. Die Präparationsstrategie bestand dabei in einer Raumtemperaturdeposition mit nachfolgender Wärmebehandlung, bei der die im as-deposited Zustand amorphen Schichten in einen nano- oder polykristallinen Zustand mit optimierten thermoelektrischen Eigenschaften überführt werden. Das Aufwachsen epitaktischer Schichten erfordert zunächst eine Schichtabscheidung bei einer definierten Substrattemperatur. Diese Temperatur muß so gewählt werden, daß die von den Sputterquellen ankommenden Atome und Moleküle adsorbiert werden, auf der Oberfläche migrieren können und dann in geordneter Weise in das wachsende Gitter eingebaut werden können. Gleichermaßen müssen nichteingebaute Spezies wieder desorbiert werden können. Voraussetzung für ein derartig geordnetes Schichtwachstum ist fernerhin die Bereitstellung der Substrate mit sorgfältig präparierten Oberflächen. Bei Siliziumsubstraten wird dies in der Regel in einem zweistufigen Prozess erreicht, bei dem in einer externen naßchemischen Behandlung die Oberfläche zunächst von allen groben Kontaminationen befreit wird. Eine verbleibende sehr dünne Oxidhaut wird dann thermisch unter UHV-Bedingungen bei 950°C entfernt. Für die Präparation der Einzelschichten wurde sowohl die die Elektronenstrahl-MBE-Anlage als auch die FTS-Versuchskammer eingesetzt. Auf Grundlage der ersten Ergebnisse am FTS-Testmodul wurden die technischen Parameter der UHV-Sputterepitaxieanlage mit FTS- und konfokaler Quellenanordnung präzisiert und zur Realisierung einer kommerziellen Firma übertragen.

Zu 3.: Die Versuche zur Präparation von (ReSi_{1.76}/Si)_n Mehrfachschichten wurden zunächst in der Elektronenstrahl-MBE-Anlage aufgenommen, da diese Anlage über ein RHEED-System verfügt, mit dem man sowohl den Ausgangszustand des Substrates als auch Zwischenstadien beim Wachstum der Schichten kristallographisch bewerten kann. Bei diesen Untersuchungen wurde ein gravierender experimenteller Befund festgestellt, der für die geplante Fortführung des Vorhabens essentielle Bedeutung hatte. So zeigte sich, daß beim Aufdampfen von Silizium auf eine epitaktisch gewachsene ReSi1.76-Schicht an der Wachstumsfront stets Silizid vorgefunden wird. Dieser Sachverhalt sollte sich als charakteristische Eigenschaft (ReSi1.76/Si)-Bilayern herausstellen, die aber auch in anderen Silizid-Systemen offensichtlich beobachtbar ist. Damit ergab sich die Notwendigkeit der Veränderung des Werkstoffkonzeptes innerhalb des Teilvorhabens des IFW. Da Silizid/Silizium-Multilagen offensichtlich als multi quantum well-Strukturen nicht präparierbar sind, wurde als Ausweichvariante das Materialsystem Si/Ge als aussichtsreicher Kandidat in Betracht gezogen. Präparativ stellte die Umstellung von Silizid-basierten Multilagen auf Si/Ge-basierte Systeme keine unüberwindbare Hürde dar. Zudem unterstützten neuere theoretische Arbeiten ("carrier pocket engineering") die Wahl dieser Werkstoffgruppe. Aus diesem Grunde erfolgten die weiteren Untersuchungen zu epitaktischen Multilagen mit dem System Si/Ge.

7

Zu 4.: Der Aufbau eines thermoelektrischen Funktionsbauelementes wurde folgerichtig mit Multilagenschichten auf Si/Ge-Basis realisiert. Dabei wurde ein n-leitender Übergitter-Schenkel und ein p-leitender Legierungsschenkel eingesetzt, da es der Ausrüstungsstand der Anlagentechnik nicht ermöglichte, zwei unterschiedlich dotierte Übergitterschenkel ohne Quellenumrüstung zu päparieren. zu präparieren.

Im Zusammenhang mit dem Ableben von Projektleiter Prof. Heinrich im Mai 2001 entstanden in der abschließenden Projektphase für die Projektbearbeitung eine Reihe schwerwiegender Personalkapazitätsprobleme, die für das IFW-Teilvorhaben einige organisatorische Umstellungen erforderten, um den Projektabschluß nicht zu gefährden. Im Interesse der Erfüllung des Gesamtzieles des Vorhabens wurde deshalb entschieden, einen Teil der Arbeitspakete zur Umsetzung der Resultate in ein Funktionsbauelement per Unterauftrag vom IFW an das IPM zu übertragen. Dieser Regelung wurde auf dem regulären Verbundtreffen im September 2001 in Freiburg von allen Partnern zugestimmt. Damit wurde neben der Erfüllung der Projektziele innnerhalb des IFW-Teilvorhabens auch ein positiver Synergieeffekt erreicht, der eine Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten für die am IPM entwickelte Technologie für thermoelektrische Testmodule mit sich brachte.

4. Nutzbarer wissenschaftlicher und technischer Stand

Zu Beginn der Projektarbeit konnten sich die Projektpartner auf die Veröffentlichungen zu den alternativen Thermoelektrika stützen, die zunächst ausschließlich theoretischen und prognostizierenden Charakter trugen. In der thermoelektrischen Community bestand zu dieser Zeit Einhelligkeit darüber, daß es nach den von loffe aufgestellten klassischen Regeln für effiziente Thermoelektrika nur wenig wahrscheinlich ist, Materialien zu synthetisieren, die die Schwelle Z*T=1 überwinden können. Aus diesem Grunde war eine starke Zuwendung zu den Konzepten der niederdimensionalen Materialien und der Minimierung der thermischen Leitfähigkeit in besonderen kristallographischen Strukturen zu beobachten, worauf im vorliegenden Verbundvorhaben gezielt eingegangen wurde. Aufgrund des ausgeprägt grundlagen-orientierten Charakters wurde das Vorhabens als Institutsverbund angelegt, da eine Mitwirkung von Industriepartnern ein zu hohes Risiko in sich getragen hätte. Auf der Grundlage sehr vielversprechender theoretischer Abschätzungen wurden die niederdimensionalen thermoelektrischen Materialien als zentraler Arbeitsgegenstand gewählt. Neben den theoretischen Vorarbeiten waren auch eine Reihe von experimentellen Arbeiten bekannt geworden, die zeigten daß beim Übergang vom dreidimensionalen Leitfähigkeitsverhalten zum zweidimensionalen eine drastische Erhöhung der Leitfähigkeit erreicht werden kann. Dies wurde bei Schichtuntersuchungen an Bi₂Te₃ für Dicken d≤2nm beobachtet und darüberhinaus festgestellt, daß sich beim Übergang zu geringen Schichtdicken die Bandstruktur des Materials ändert, was zu einer einer Verbreiterung der Bandlücke führen kann. Ein solcher Übergang von einem Halbmetall zu einem Halbleiter kann unter gewissen Umständen durch ein effektives Einband-Verhalten charakterisiert sein, das i. R. mit hohen Leistungsfaktoren verbunden ist.

Da Einzelschichten mit Dicken in nm-Bereich für praktische Anwendungen wenig interessant sind, gelingt die Transformation der gewünschten niederdimensionalen Effekte in makroskopisch

8

handhabbare Proben mittels einer Multilagenstruktur, in denen die thermoelektrisch aktiven 2d-Schichten weitgehend durch elektrisch passive Zwischenschichten getrennt sind. Damit besteht die Aufgabe in der Entwicklung von thermoelektrischen Stapelschichten in Analogie zu Halbleiter-Quantum Well-Strukturen, in denen Materialien mit unterschiedlich großer Bandlücke alternierend zusammengefügt sind. Der erste experimentelle Nachweis dieser theoretischen Voraussagen gelang an PbTe(2nm)/Pb_{1-x}Eu_xTe(46nm)-Schichtstapeln mit x=0.07, an denen die Autoren eine Erhöhung des Leistungsfaktors gegenüber dreidimensionalem Material um einen Faktor 4 gemessen haben [7]. Dieser zunächst positive experimentelle Befund muß aber hinsichtlich der Effizienz relativiert werden, da der Einfluß der Zwischenschichten zu einer zumindest partiellen Reduktion des erzielten Gewinnes führt. Dennoch wurden eine Vielzahl von Stapelschicht-Experimenten durchgeführt, bei denen aber in der Regel eine abschließende Bewertung der erreichbaren Effizienz nicht erreicht wurde. Auch an Si_{1-x}Ge_x/Si-Multilagen wurden erste experimentelle und theoretische Untersuchungen durchgeführt [8,9], in denen auch auf Silizide als aussichtsreiche Materialien verwiesen wird.

Wie bereits ausgeführt erfolgte innerhalb des Verbundes eine arbeitsteilige Spezialisierung bezüglich der Einsatztemperaturbereiche. Das IFW-Teilvorhaben konzentrierte sich auf den Bereich der höheren Temperaturen T≥500K, für welchen die Silizide als Modellsubstanzklasse ausgewählt wurden. Halbleitende Silizide sind als thermisch und chemisch sehr stabile Verbindungen bekannt, die zudem mit der Silizium-basierten Mikroelektroniktechnologie kompatibel sind. Die neun bekannten Sireichen halbleitenden Silizide sind in unterschiedlichen Maße hinsichtlich ihres thermoelektrischen Anwendungspotentials untersucht. Am häufigsten findet man CrSi₂, MnSi_{1.75} sowie β-FeSi₂, für die bereits ein guter Kenntnisstand als thermoelektrisches Funktionsmaterial besteht. Für die anderen Silizide sind weit weniger Daten bekannt, was jedoch kein Auswahlkriterium darstellt. Grundsätzlich sind für die Zielstellung des Vorhabens alle Verbindungen geeignet deren Bandlücke kleiner als 1eV ist. Gute thermoelektrische bulk-Parameter stellen eine günstige Ausgangssituation dar sind aber kein Ausschlußkriterium. Eine hohe Silizidbildungstemperatur begünstigt die Schichtstabilität, während eine einfache Gitterstruktur und geeignete Epitaxiebeziehungen mit Silizium eine möglichst geringe Fehlpassung ermöglichen sollte.

Das aus eigenen Vorarbeiten bekannte ReSi_{1.73} erfüllte im wesentlichen die oben angeführten Anforderungen. Epitaktisches Wachstum sollte einfacher realisierbar sein als dies für CrSi₂ und β-FeSi₂ beschrieben wird. Aus den Untersuchungen zur Raumtemperaturdepostion von Re/Si-Schichten war bekannt, bei welchen Temperaturen die Phasenbildung verläuft und in welcher Weise die thermoelektrischen Eigenschaften optimiert werden können. Damit lag ein relativ gut untersuchtes Eigenschaftsbild für polykristalline Rheniumsilizidschichten vor, auf dessen Grundlage die Untersuchungen zur Epitaxie aufgenommen werden konnten.

Der experimentelle Befund, daß Silizium auf Rheniumsilizid nicht resident aufgewachsen werden kann, d.h. dass Rheniumsilizid/Silizium-Bilayer als Grundelemente Silizid-basierter Multilagen konstitutionell nicht zu stabilisieren sind, machte eine Veränderung der Materialkonzeption während der Projektlaufzeit erforderlich. Die stoffliche Verwandtschaft der Verbindungsgruppe der Silizide mit dem Silizium/Germanium-System legte es nahe, das Multilagenkonzept mit dieser Materialgruppe umzusetzen. Aus präparationstechnischer Sicht ließ sich dieser Materialwechsel relativ problemlos

realisieren, es mußten lediglich die entsprechenden Targetmaterialien beschafft werden. Ein zusätzlicher Impuls für den Umstieg auf Silizium/Germanium kam aus neueren theoretischen Arbeiten, in denen das Multi-Quantum-Well-Konzept für Thermoelektrika im Sinne eines *carrier pocket engineering* weiterentwickelt wurde. Diesen Arbeiten liegt die Idee zu Grunde, die Barrierenschichten in den MQW-Strukturen durch eine aktive thermoelektrisch Schicht zu substituieren, um die hinsichtlich eines quantum confinement passiven Trennschichten zwischen den wells zu eliminieren. Diesbezügliche Modellrechnungen ergaben, dass für ein System aus Si/Ge-Wechselschichten eine thermoelektrische Effizienz oberhalb der Grenze $Z^*T=1$ realisierbar erscheint, was im besonderen Maße dann der Fall ist, wenn die Stapel auf einem Si(111)-Wafer aufgewachsen worden sind. Mit dem objektiv notwendig gewordenen Materialwechsel wurde somit gleichzeitig der Effekt erzielt, dass der neueste theoretische Wissenstand in die Projektbearbeitung einfließen und ein experimenteller Beitrag zur Verifizierung eines neuen theoretischen Ansatzes geleistet werden konnte.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der institutsinternen Kooperation mit mehreren Fachabteilungen (insbesondere für analytische und strukturelle Untersuchungen mittels der Elektronenmikroskopie und Röntgenbeugung) sowie der Zusammenarbeit innerhalb des Projektkonsortiums gab es auf Arbeitsebene weitere fachliche Kontakte mit den folgenden Einrichtungen:

- Belorussische Staatliche Universität für Informatik und Radioelektronik Minsk (Lehrstuhl Prof. V.E. Borisenko: Bandstrukturrechnungen)
- TU Chemnitz, Institut für Physik (Professur Oberflächen- und Grenzflächenphysik Prof. Hinneberg: Informations- und Ergebnisaustausch zu epitaktischen Siliziden)
- TU Chemnitz, Zentrum für Mikrotechnologien (Prof. T. Geßner: Waferabdünnung mittels CMP-Verfahren)
- TU Dresden, Institut f
 ür Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (Prof. J.W. Bartha: CVD-Schichtstapel f
 ür W
 ärmeleitungsme
 ßstrukturen)
- Fh–Institut IFAM Dresden, Institutsteil Sinter- und Verbundwerkstoffe (Dr. A. Böhm: Pulvermetallurgische Sputtertargets)

Die Beiträge der aufgeführten Einrichtungen haben die Projektarbeit innerhalb des IFW-Teilvorhabens maßgeblich unterstützt und zu deren Erfolg beigetragen.

II. Berichtsteil

1. Darstellung der wesentlichen Ergebnisse

1.1. Schaffung der gerätetechnischen Voraussetzungen für die Darstellung und Untersuchung niederdimensionaler thermoelektrischer Multilagen

1.1.1. Meßtechnische Voraussetzungen

Den Schwerpunkt der Bereitstellung der meßtechnischen Voraussetzungen bildete der Aufbau der Wärmeleitungsapparatur für Dünnschicht- und Übergitterproben. Die Einrichtung von Meßmöglichkeiten für den Halleffekt erforderte keine nennenswerte geräte-technische Entwicklung, sondern bestand im wesentlichen in der Anschaffung eines geeignet beheizbaren Probenstabes einschließlich eines supraleitenden Magneten mit entsprechend großer Warmbohrung. Aus diesem Grunde wird im folgenden Berichtsteil über Aufbau und Funktionsweise des Wärmeleitungsmeßplatzes berichtet.

Die experimentelle Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von dünnen Schichten ist sowohl für das Verständnis der Struktur und der thermischen Transportmechanismen in Dünnschichtstrukturen als auch für zahlreiche technische Anwendungsfälle von dünnen Schichten von signifikanter Bedeutung. Im Vergleich zu Messungen an massiven Proben ist die Messung der dünnen thermischen Leitfähigkeit von Schichten eine außerordentlich anspruchsvolle Aufgabenstellung, bei der zahlreiche schwierige präparative und meßtechnische Probleme zu lösen sind.

Mehrere generelle Probleme bei der Wärmeleitungsmessung an dünnen Schichten erschweren den Zugang zu zuverlässigen Daten beträchtlich. Zunächst muß man davon ausgehen, daß die Schichten eine anisotrope Struktur aufweisen können, die sich als Korngrenzen, Texturen und Säulenstrukturen oder im Falle des vorliegenden Vorhabens als innere Grenzflächen ausbilden können, was den Wärmestrom durch die Proben signifikant beeinflußt. Ein weiteres Problem die Emission eines beträchtlichen Teiles des für die Messungen generierten Wärmestromes durch thermische Abstrahlung, was Maßnahmen zur Reduzierung der Strahlungsverluste bzw. eine angepaßte Korrektur der Meßdaten erforderlich macht. Schließlich befinden sich dünne Schichten in der Regel auf einem Substrat, das bei den Messungen mit erfaßt wird, sofern man es nicht durch geeignete präparative Maßnahmen eliminieren kann.

Es werden unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an dünnen Schichten eingesetzt. Im nachfolgenden soll auf die drei wesentlichsten Verfahren kurz eingegangen werden:

 Die klassische Methode besteht in einem stationären Verfahren, bei dem unter Verwendung einer Wärmesenke und einer Wärmequelle ein Wärmestrom im Meßobjekt generiert wird, der durch geeignet angebrachte Thermoelemente detektiert wird. Voraussetzung für diese Methode ist in der Regel allerdings die Bereitstellung der Schicht als freitragendes Präparat, was im allgemeinen nur für Schichten mit größeren Dicken (> 1µm) durchführbar ist, sofern sich die Schichten auf lösbaren Substraten abscheiden lassen [1].

- Ein weiteres Verfahren besteht in einer *Transientenmethode*, die als *3ω*-*Technik* bekannt wurde [2]. Diese Methode erfordert die Präparation einer elektrisch leitfähigen Leiterbahn mit definierter Geometrie (Heizer/Detektor-Struktur), welche sowohl die Funktion eines Heizers und als auch Temperatursensors auszuführen hat. Ein Wechselstrom mit der Frequenz ω erzeugt in dieser Leitschicht eine Joulesche Erwärmung mit der Frequenz 2ω. Das Eindring- und Ausbreitungsverhalten der thermischen Welle, die von der Heizer/Detektor-Struktur generiert wird, hängt von der thermischen Diffusivität der Probe sowie von der Frequenz des Heizstromes ab. Der Widerstand des Heizers ist proportional zu dessen Temperatur und hat deshalb Eine Modulation der Frequenz 2ω. Der Spannungsabfall über der Heizer/Detektor-Struktur enthält neben der zweiten Oberwelle auch eine dritte Harmonische, die von dem wechselstrom-generierten Temperaturanstieg abhängt und zur Ermittlung der thermische Leitfähigkeit der Probe benutzt werden kann.
- Weitere oberflächenspezifische Methoden nutzen fokussierte Laserstrahlen für die Probenaufheizung und Oberflächenabtastung, wobei mit derartigen Verfahren ortsaufgelöste Diffusivitätsmessungen möglich sind, die darauf beruhen, daß durch die Aufheizung der Probe eine Oberflächendeformation entsteht, die mittels des Abtastlasers verfolgt wird [3].

Für die Untersuchung von Silizid/Silizium Multilagen, die auf Siliziumsubstraten abgeschieden werden, sollten mit der 3ω-Technik zuverlässige Resultate mit vertretbarem Aufwand erzielt werden können. Stationäre Verfahren entfallen weitestgehend für geplanten Untersuchungen, da eine epitaktische Abscheidung auf ablösbaren Substrat nicht realisierbar ist. Der Einsatz von lasergestützten Verfahren ist nur mit einem Spezialequipment ausführbar, das in der Regel nur durch Einbeziehung von Kooperationspartnern zugänglich ist.

Aus den angeführten Gründen wurde für das vorliegende Vorhaben ein Meßplatz konzipiert, der die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an Dünnschichtproben mit Hilfe der 3ω-Methode ermöglichen sollte. Der Aufbau des Meßplatzes beinhaltete die folgenden Komplexe:

- 1. Erstellung der rechnergesteuerten Elektronik für die Ausführung von 3ω-Messungen.
- 2. Erstellung einer Probenaufnahme mit Druckkontakten für Raumtemperaturmessungen
- Erstellung einer Probenaufnahme mit Druckkontakten f
 ür Hochtemperaturmessungen bis ca. 500°C
- 4. Aufbau einer Vakuumkammer für die Ausführung der Messungen
- 5. Entwurf von geeigneten Layouts für die Heizer/Detektor-Struktur

Das Meßprinzip ist in der nachfolgenden Abbildung 1 schematisch erläutert. Der Meß- und Heizstrom läßt sich als

$$i = I \sin \omega$$

schreiben. Die Heizleistung ergibt sich dann zu

$$P = I^2 R (1 - \cos 2\omega \cdot t)$$

Die an der Heizer/Thermometer-Struktur abgreifbare Meßspannung ergibt sich zu

 $U = IR\sin\omega \cdot t [1 + r(\Delta T)/R_0]$

 $\Delta T(r) - (P/1\pi \Lambda) K_{o}[ar]$

mit

		$\mathbf{I}(\mathbf{r}) = (\mathbf{I} / \mathbf{r} \mathbf{A} \mathbf{I}) \mathbf{K} ([\mathbf{q} \mathbf{r}]),$	
worin:	Λ	die Wärmeleitfähigkeit	
	Р	die zugeführte Leistung	
	I	die Heizerlänge	
	К	Besselfunktion (0.Ordnung)	
	$1/q = (D/2i\omega)^{1/2}$	die thermische Eindringtiefe	
		mit $D = \Lambda / \rho \cdot C$	
	Heizer / Thermometer (R, TK)		
		2b	
	Schicht d	r	
	Substrat		

Abb. 1. Prinzip der 3ω-Messung

Aus der theoretische Behandlung des Meßverfahrens folgt, daß für die Dicke der zu untersuchenden Schicht die Relation d > 5 * (2b) eingehalten sein muß, damit der zum Ansatz gekommene Auswerteformalismus brauchbare Resultate liefert. Für Schichtdicken im Nanometerbereich ist es offensichtlich schwierig, diese Bedingung einzuhalten. Es ist deshalb sinnvoll, eine sogenannte Referenzmethode anzuwenden, bei der man zwei Messungen ausführt und die Differenz der beiden Resultate den gewünschten Wärmeleitungswert darstellt.





Das Prinzip des Referenzverfahrens wird in der Abbildung 2 schematisch illustriert. Seine Vorteile bestehen darin, daß sich eine einfachere Probenpräparation ergibt, da die Bedingung $d_1, d_2 > 5 * (2b)$ wesentlich leichter zu realisieren ist und Fehlmessungen (Einstreuungen, nichtlineare Widerstände ect.,...) besser erkennbar sind.

Der elektronische Aufbau des Meßplatzes ist auf der nachfolgenden Abbildung 3 dargestellt. Der 3ω -Meßplatz besteht in seiner zweiten Ausbaustufe aus einem beheizbaren Probenhalter, einem Scanner/Multimeter, dem stufenweise veränderbarem Normalwiderstand R_N, einer Eigenbau-Elektronik und einem Lock-In-Nanovoltmeter.



Abb. 3. Blockschaltbild des elektronischen Teiles des 3ω-Messung-Meßplatzes

Der Scanner schaltet die Probe an das DMM (R- und TK-Messung) oder an die Elektronik, deren Aufgabe in der

- 1. Symmetrierung und Verstärkung des sine-out-Signales vom Lock-In-Verstärker,
- 2. der Verstärkung der Meßspannung und der Spannung über R_N und
- 3. in der Verstärkung/Abschwächung des von RN stammenden Signals

Bestehen. Alle verwendeten aktiven Bauelemente sind extrem klirrarme IC's. Um die maximale Empfindlichkeit des lock-in zu nutzen, wird vor jeder 3ω-Messung mittels AT die Differenzspannung zwischen inp1 und inp2 auf ein Minimum abgeglichen.

Bis auf R_N können alle variablen Komponenten von PC gesteuert bzw. ausgelesen werden. Nach einem manuellen Abgleich $R_N \sim R_X$ soll dann ein mit HP-VEE erstelltes Meßprogramm einen vollautomatischen Meßbetrieb realisieren.

Auf den beiden nachfolgenden fotografischen Abbildungen 4 und 5 sind die Meßeinsätze für die zwei Temperaturbereiche gezeigt. Auf der Abbildung 6 ist die Gesamtansicht der turbogpumpten Hochvakuummeßkammer dargestellt.



Abb. 4. Raumtemperaturmeßeinsatz



Abb. 5. Hochtemperaturmeßeinsatz



Abb. 6. Gesamtansicht der turbogepumpten Meßkammer

1.1.2. Beschichtungstechnische Voraussetzungen

Für die Realisierung der Projektvorhaben war es erforderlich, die präparative Ausstattung für die Schichtdarstellung zu Beginn der Projektlaufzeit in den folgenden drei Komplexen weiterzuentwickeltn bzw. neu zu erstellen:

- FTS-Versuchsanlage
- UHV-Elektronenstrahl-Kodepostion
- FTS-Magnetron-Sputterepitaxie-Anlage

Mit der FTS-Versuchsanlage wurde das Ziel verfolgt, die prinzipielle Eignung des neuartigen Sputterprinzips, nämlich der Trennung von Plasmaraums vom Beschichtungsraum in Substratnähe, unter zunächst abgerüsteten Vakuumbedingungen (d.h. unter Hochvakuum) für die Erzeugung von epitaktischen Silizidschichten nachzuweisen. Im linken Teil der Abbildung 7 ist schematisch die Quellen/Substrat-Anordnung gezeigt, in welcher die geplanten Vorversuche ausgeführt wurden. Es kamen zwei frontal gegenüberstehende 90 mm Rundquellen zu Einsatz, deren Magnetkreise komplementär ausgerichtet und im Gegensatz zu Standard-Magnetronquellen geöffnet wurden, sodaß die in der Zeichnung dargestellte Feldgeometrie entstand. Der Substratträger, ausgebildet als Heizer bis zu einer Temperatur von ca. 950°C, wurde durch ein Shutter vom Entladungsraum getrennt. Mit dieser Anordnung wurden die ersten epitaktischen ReSi_{1.75}- Schichten abgeschieden und generelle Erfahrungen zum FTS-Betrieb gewonnen, die in die Konzeption der neuen Anlage eingeflossen sind. Im rechten Teil der Abbildung 7 erkennt man die angebaute Edelstahlkammer mit dem FTS-Quellenpaar, welch an eine Hochvakuumkammer angeflanscht wurde.





Abbildung 7. FTS-Versuchsanlage: Schematische Darstellung der Sputtergeometrie (links) und Montage der Kammer an einem kryogepumpten Hochvakuumpumpstand (rechts).

Neben den Vorversuchen zur FTS-Sputterabscheidung wurde eine bestehende UHV-Elektronenstrahl-Verdampfungseinrichtung so modifiziert, daß das Silizidwachstum sowohl mittels reaktiver Depositionsepitaxie (RDE) als auch durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) im Kodepositionsmodus realisiert werden kann. Dazu war es erforderlich, die vorhandene MBE-Anlage mit einem definiert heizbaren Rotationsprobenhalter auszustatten, der zum einen die Bedingungen für das epitaktische Wachstum gewährleistet und zum anderen den Betrieb des RHEED-Systems ermöglichst, um den strukturellen Zustand der wachsenden Schicht zu analysieren. Desweiteren bedurfte es eines Austausches eine Verdampferquelle, da die installierten elektrostatisch fokussierten 3kW-Quellen keine stabile Verdampfung von hochschmelzenden Materialien wie Re und Ir gestatteten. Aus diesem Grunde wurde ein magnetisch fokussierter 5kW-Strahler von der Firma Thermionics (USA), mit dem es gelang bei der Re-Verdampfung eine geeignete Aufwachsrate zu realisieren. Schließlich mußte das bestehende Transfersystem mit einer leistungsfähigeren load lock-Kammer ausgestattet werden, um eine zuverlässige Einschleus- und Transferbedingungen zu gewährleisten. Auf Abbildung 8 ist die Nachrüstung des Z-drives für die Substrataufnahme in der Kammer sowie die Gesamtanlage mit dem Ausheizgerüst dargestellt.



Abbildung 8. Nachrüstung des Z-drives und Gesamtansicht der Elektronenstrahl-Kodepositionsanlage für epitaktische Silizidschichten

Auf Grundlage der gesammelten Erfahrungen an der FTS-Versuchsanlage wurde die Firma DCA Instruments beauftragt, ein Equipment für die Magnetronsputterepitaxie für das IFW zu entwickeln. Nach Lieferung dieser Anlage im Juni 1999 stand nunmehr am Institut eine leistungsfähige Multilagenpräparation zur Verfügung. dle unter Reinraumbedingungen installiert wurde. Die vollautomatisierte Anlage besteht aus einer Depositionskammer mit zwei FFS-Modulen mit Rechtecktargets (152×89 mm²) und drei konventionellen 4"-Sputterguellen sowie aus einer Load-Lock-Kammer. In der Depositionskammer wird unter Zuhilfenahme der bereitgestellten Ausheiztechnik und nach Konditionierung der Sputterquellen ein Enddruck von < 5.10⁻¹⁰mbar erreicht. Die Abbildung 9 zeigt eine Prinzipdarstellung der Prozeßkammer, eine schematische Draufsicht auf die Gesamtanlage sowie die Aufstellung der Anlage im Reinraum. Der Abstand der FTS-Quellen kann mit Hilfe von Zwischenringen variiert werden, die Quellenmagnetfelder lassen sich dank des Einsatzes eines hybriden Systems aus Permanent- und Elektromagnet an die konkreten Targetbedingungen variabel anpassen. Zur Dotierung der Multilagen wurde während der Projektlaufzeit am zentralen Bodenflansch eine Knudsenzelle vom Crackertyp mit zwei unabhängig regelbaren Temperaturzonen nachgerüstet, die es ermöglicht, Antimon als atomaren Partikelstrom zu generieren. Alle Quellen sind mit pneumatisch gesteuerten Blenden ausgestattet. wodurch komplizierte Prozeßabläufe programmgesteuert organisiert werden könnenDesweiteren wurde die Anlage aus IFW-Haushaltsmitteln mit einem 30kV RHEED-System zur in situ-Oberflächenstrukturaufklärung im post deposition regime komplettiert. Der rotierende und biasfähige Substrathalter befindet sich unmittelbar vor einem Flächenheizer, der für 3"-Siliziumsubstrate eine Temperatur bis 1000°C zuläßt. Die angestrebte Dickenhomogenität von 2.5% über die Wafer sowie Depositionsraten von <0.1nm/s konnten erreicht werden. Das Schleusensystem (trolley-Prinzip) erlaubt die gleichzeitige Einschleusung von mehreren chemisch vorbehandelten Wafern und deren Lagerung unter UHV-Bedingungen. Sämtliche Stellelemente der Anlage sind mittels des Steuerrechners ansprechbar. Prozeßabläufe mit einer einfachen Maschinensprachen programmiert werden, was eine hohe können Reproduzierbarkeit der Versuchsabläufe sichert.

2NITHERMABERICHT1118.doc, Erstelldatum 30.06.2003 11:01



Abb. 7. FTS-Magnetron-Sputterepitaxie-Anlage der Fa. DCA Instruments: Prinzipdarstellung der Prozeßkammer (oben links), Anlage im Reinraum (oben rechts), Schematische Draufsicht auf die Gesamtanlage (unten)

1.2. ReSi_{1.75}-Einzelschichten

Vorarbeiten zu nanokristallinen wie auch halbleitenden Re_xSi_{1-x}-Schichten waren in der IFW-Arbeitsgruppe der Ausgangspunkt für die Auswahl dieses Materials als Basisschicht für epitaktische Multilagen. Das experimentelle Umfeld für das Studium dieser Schichten war hinreichend ausgebaut: Magnetron-Kosputtern HF-Anregung konnten Durch mit Schichten in einem weiten Konzentrationsbereich hergestellt werden. Phasenbildung und Strukturentwicklung an bei Raumtemperatur-deponierten Schichten weitestgehend war aufgeklärt, elektrische und thermoelektrische Transportuntersuchungen ergänzten das Eigenschaftsbild dieses Materials. Darüberhinaus war ein wesentlicher Kenntnisstand zu den Transporteigenschaften des amorphen Zustandes bei tiefen Temperaturen erarbeitet worden wie auch die Züchtung und Untersuchung einkristalliner Proben Gegenstand zahlreicher Arbeiten.

Bei den Untersuchungen zur Tieftemperatur-Leitfähigkeit an amorphen Re_xSi_{1-x}-Schichten wurde gefunden, daß der Metall-Isolator-Übergang bei ca. x = 0.32 liegt, was sich deutlich von anderen Metall/Silizium-Systemen unterscheidet. Für den Temperaturbereich oberhalb 20K wurde für diese Schichten unabhängig von einer Dotierung mit Eisen ein nahezu identisches Verhalten gefunden, das sich mit einer Theorie von Quantenkorrekturen zur Leitfähigkeit erklären läßt und durch eine negative Magnetoleitfähigkeit ausgezeichnet ist. Unterhalb von 20K unterscheiden sich dotierte und undotierte Proben signifikant: die eisenhaltigen Proben zeigen eine positive Magnetoleitfähigkeit, die sich universelle Eigenschaft von amorphen Metall/Halbleiter-Systemen erweist, wenn diese lokale magnetische Momente enthalten [10].

Im Rahmen der Untersuchungen zur Phasenbildung war gefunden worden, daß sich die halbleitende ReSi_{1.75}-Phase bei 850K ausbildet [11]. Nach einer solchen Wärmebehandlung zeigen die Schichten im Temperaturbereich 400K \leq T \leq 1000K typisches Halbleiterverhalten: der Widerstand fällt exponentiell mit steigender Temperatur in einem Wertefenster zwischen 8mΩcm und 3mΩcm, der Seebeck-Koeffizient durchläuft mit steigender Temperatur bei ca. 500K ein Maximum von etwa 105µV/K und fällt dann zu höheren Temperaturen monoton ab, wie dies auch bei vielen anderen Thermoelektrika beobachtet wird.

Auf der Grundlage dieser Untersuchungen wurden die Arbeiten am Re/Si-System mit Aufnahme der Projektarbeiten fortgesetzt und werden im Folgenden näher ausgeführt.

1.2.1. Kosputterschichten

Zu Beginn der Projektlaufzeit wurden intensive Untersuchungen zu den HF-kogesputterten Schichten ausgeführt, die aus einem amorphen (as-grown) Zustand heraus durch eine gezielte Wärmebehandlung in den nanokristallinen Zustand überführt wurden. Es wurde gefunden, daß der Strukturformierungsprozess von nanokristallinen Re_xSi_{1-x}-Schichten mit der chemischen Zusammensetzung x=0.31-0.42 bei einer gegenüber der Kristallisationstemperatur leicht erhöhten Temperatur charakteristische Besonderheiten zeigt. Der Kristallisationsmechanismus ist dadurch gekennzeichnet, daß nach Erreichen eines Maximums im Bereich zwischen 7 und 19 nm, wobei die Korngröße mit steigendem Si-Gehalt fällt, kein weiteres Kornwachstum zu beobachten ist. Im Endzustand enthält die Schicht nur noch zwei Phasen, die amorphe Phase und die nanokristalline Phase ReSi_{1.75}. Die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft dieser Schichten zeigt eine nichtmonotone Abhängigkeit vom Volumenanteil, wie das auf der Abbildung 10 ersichtlich ist. Dies eröffnet Möglichkeiten für die Optimierung der thermoelektrischen Effizienz.



Abbildung Abhängigkeit 10.: des normalisierten Widerstandes und der Thermokraft Volumenabteil der vom nanokristallinen Phase für ReSi_{1.8}. Die Symbole stehen für Meßpunkte, bei den Linien handelt sich um die es Modellrechnungen. Die vertikale Linie gibt die Perkolationsschwelle nanokristallinen der Phase an.

1.2.2. FTS-Compoundtargetschichten

Ein erstes wichtiges Teilziel des Verbundvorhabens bestand in der Umsetzung der Resultate der Untersuchungen zum Kosputtern von Re/Si-Schichten auf das Compoundtargetsputtern unter Benutzung der FTS-Anordnung der Quellen. Dafür kamen die gemeinsam mit dem FhG-Institut IFAM Dresden entwickelten pulvermetallurgischen Targets zur Anwendung sowie die FTS-Versuchsanlage. Die Targetzusammensetzung war mit ReSi_{2.3} deutlich im Siliziumüberschußbereich gewählt worden, um die aus den Voruntersuchungen zum Silizidsputtern bekannte Abreicherung von Silizium zu kompensieren.

Die ersten polykristallinen Schichten wurden in der FTS-Anlage auf isolierenden Saphir-Substraten bei 1070K Substrattemperatur abgeschieden, d.h. 150K oberhalb der Phasenbildungstemperatur von ReSi_{1.75}.



Abbildung 11.: Thermokraft einer polykristallinen ³⁰⁰ ¹⁰⁰⁰ ReSi_{1.95}-Schicht, die mittels des FTS-Verfahrens deponiert wurde.

Die Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Temperatur für den Bereich zwischen 100K und 950K.

Die im gesamtem untersuchten Temperaturgebiet festgestellte positive Thermokraft weist auf eine dominierende Löcherleitfähigkeit hin, was auch von anderen Gruppen [13] für den Fall eine Si-Überschusses als charakteristische Eigenschaft gefunden wurde. Die Schicht in der Abbildung 11 hat die Zusammensetzung ReSi_{1.75+δ} mit $\delta \approx 0.2$, allerdings kann der Einfluss von Störzentren nicht ausgeschlossen werden. Der starke Abfall der Thermokraft bei Temperaturen oberhalb 800K und die geringen S(T)-Werte während der Abkühlphase können nicht als intrinsisches Rheniumsilizidverhalten interpretiert werden, sondern sind offensichtlich durch irreversible Strukturänderungen infolge von mechanischen Schicht/Substrat Fehlpassungen verursacht.

Die weiteren Untersuchungen zur Schichtdeponierung in der FTS-Geometrie wurden gezielt auf das epitaktische Wachstum hin orientiert. Zunächst galt es nachzuweisen, daß mittels einer einstufigen Prozessführung, d.h. ohne Beteiligung des Si-Substratmaterials bzw. späterer "post deposition"-Wärmebehandlungen, sofort während des Schichtwachstums kristalline Deposite erzeugt werden können. Dazu wurden sowohl auf (100) als auch auf (111) orientierten Silizium-Oberflächen bei Substrattemperaturen oberhalb 800°C und niedrigen Quellenleistungen (40W) mit dem Facing Target Sputtering einkristalline ReSi_{1.75}-Schichten mit Schichtdicken bis zu 300 nm präpariert.

Die Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung ergab für die Schichten auf (100) Si die aus der Literatur bekannte Orientierungsbeziehung, die durch das Auftreten von Rotationszwillingen gekennzeichnet ist.



Abbildung 12.: (110) Polfigur einer 15nm dicken ReSi_{1.75}-Schicht auf Si (100). Die vierzählige Symmetrie resultiert aus dem Auftreten von 90°-Rotationszwillingen in der Schicht

Die Halbwertsbreiten der Orientierungsverteilung nehmen mit zunehmender Substrattemperatur ab, für die besten Proben wurden FWHM-Werte von etwa 2° gefunden. Für die Proben auf (111) Si wurde dagegen ist eine Koexistenz von mehreren Auflageorientierungen mit den entsprechenden Zwillingsrelationen zu beobachten, was offenbar ein Spezifikum der FTS-Technik darstellt. Eine typische Polfigur für diesen Fall ist in der Abbildung 13 dargestellt.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Querschnittsproben ergaben sowohl für Schichten auf Si (100) als auch Si (111) Säulenwachstum mit Säulendurchmessern um 20 nm. Speziell für die Schichten auf (111) Si gilt, daß die verschiedenen Epitaxiebeziehungen bereits in der Phase der Keimbildung angelegt werden. Aufgrund der komplizierten kristallographischen Struktur dieser Schichten erfolgte eine Konzentration der weiteren Arbeiten auf ReSi_{1.75} / Si (100).



Abbildung 13.: (200)-Polfigur einer 15 nm dicken ReSi_{1.75}-Schicht auf Si (111) für (110) orientierte Domänen mit 120°-Rotationszwillingen.

Zur Untersuchung der thermoelektrischen Transporteigenschaften wurde eine Serie einkristalliner ReSi_{1.75}-Schichten mit Schichtdicken zwischen 4 und 300 nm auf hochohmigen 2 Zoll - (100)-Si Wafern mit einem spezifischen Widerstand von 1000 Ωcm präpariert. Dabei zeigte sich, daß die Meßkurven der Schichten durch einen elektrischen Parallelschluß von Schicht und Substrat insbesondere in der Thermokraft stark von Substrateigenschaften überprägt waren. Da Si-Wafer mit höherem Widerstand in den erforderlichen Größen nicht beschafft werden konnten und eine Untersuchung des Kontaktwiderstandes zwischen ReSi_{1.75} und Si stark temperaturabhängige Nichtlinearitäten ergab, die eine rechnerische Abtrennung von Substrateinflüssen aus den Meßkurven

3NITHERMABERICHT1936.doc, Erstelldatum 30.06.2003 13:41 nicht sinnvoll erscheinen ließen, wurden im weiteren SOS-Wafer mit 400 nm Si(100) als Substrate eingesetzt. Dadurch konnte das Verhältnis der Widerstände von Schicht und Substrat um den Faktor 100 verbessert werden und Substrateinflüsse auf die Messungen im untersuchten Temperaturbereich zwischen 4 und 450 K auf vernachlässigbar kleine Werte reduziert werden.



Abbildung 14.: Thermokraft (links) und Widerstand (rechts) von epitaktischen ReSi_{1.75} Schichten auf SOS-Substraten, abgeschieden mittels FTS-Prozess: ∆ - 1. Zyklus bis 450K, - 2. Zyklus bis 950K, ∇- 3-Zyklus bis 1100K-

Das Transportverhalten von epitaktischen ReSi_{1.75} Schichten auf Si-Substrat erweist sich als deutlich komplizierter als das von polykristallinen Proben. Auf der Abbildung 14 ist Thermokraft und Widerstand für 60 nm dicke ReSi_{1.75} Schichten auf SOS-Substraten gezeigt. Die Messungen wurden in drei Temoeraturzyklen ausgeführt. Im Gegensatz zu polykristallinen Proben ist der Seebeck-Koeffizient hier negativ. Im ersten Heizzyklus bis zu 450K findet man lediglich geringfügige Tempereffekte in der Abkühlkurve. Demgegenüber steigt ie Thermokraft im zweiten Zyklus bis zu 950K zunächst an, durchläuft ein Maximum mit Werten für S>0, um dann wieder in den negativen Bereich abzufallen. Die Aufheizkurve während des dritten Heizzyklus folgt bis 700K der Abkühlkurve des zweiten Zyklus, oberhalb 700K beobachtet man einen weiteren Wärmebehandlungseinfluß. Die Thermokraft nach der 1100K-Exposition verbleibt in einem weiten Temperaturbereich unterhalb der -100 μ V/K-Linie, was für stoichiometrisches Massivmaterial ebenfalls beobachtet wurde [14]. Der relative hohe Wert von /S(T)/ und dessen geringer Temperaturkoeffizient ist der stark entarteten elektronischen Struktur von ReSi_{1.75} Schichten zuzuschreiben.

Auch der Widerstand $\rho(T)$ zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Wärmebehandlungsregime (die Pfeile im rechten Teil der Abbildung 14 zeigen die Abkühlrichtung an). Während nach dem 950K-Zyklus eine Widerstandsanstieg zu verzeichnen ist, verursacht die weitere Temperung bis 1100K einen Widerstandsabfall. Aus der $\rho(T)$ -Abhängigkeit bei 1100K ergibt eine Aktivierungsenergie von E_A=0.23eV. Dies ist ein viel höherer Wert als in der Literatur mit Eg=0.15eV [15] für den Schmalgap-Halbleiter ReSi_{1.75} allgemein angegeben wird (E_g=2 E_A). Der gefundene hohe experimentelle Wert weist auf einen Substrateinfluß bei hohen Temperaturen hin. Um den Einfluß des SOS-Substrates auf die elektrischen Messungen abzuklären, wurden Schichten unterschiedlicher Dicke miteinander verglichen. Die Abbildung 15 zeigt den Flächenwiderstand von drei epitaktischen ReSi_{1.75}-Schichten im Vergleich mit dem SOS-Substrat.



Abbildung 15.: Flächenwiderstand des SOS- **Abbildung 16.:** Thermokraft des SOS-Substrates Substrates und von ReSi_{1.75} –Schichten auf SOS

Während bei Raumtemperatur der Flächenwiderstand des SOS-Substrates um drei Größenordnungen höher ist als für die dünnsten Schichten, verringert sich diese Differenz bei 1000K auf weniger als den Faktor 10. Lediglich die 150nm-Schicht zeigt bei hohen Temperaturen die erwartete Aktivierungsenergie.

Die Thermokaft des SOS-Substrates ist auf der Abbildung 16 gezeigt. Bei hohen Temperaturen, bei denen das Substrat die elektrischen Messungen beeinflußt, liegen die Absolutwerte der Thermokraft unterhalb 300µV/K, d.h. auch für Seebeckmessungen bieten SOS-Substrate Vorteile gegenüber Silizium.





Die Abbildung 17 zeigt die Messungen der Thermokraft für die Serie von Proben, für die in Abbildung 15 das Widerstandsverhalten dargestellt ist.

3NITHERMABERICHT1936.doc, Erstelldatum 30.06.2003 13:41

Das unterschiedliche Vorzeichen der Thermokraft für polykristalline und epitaktische Schichten, die mit identischen Target hergestellt worden sind, kann nicht einer unterschiedlichen Störstellenkonzentration zugeschrieben werden, sondern ist nur mit einem differierendem Si/Re-Verhältnis zu erklären. Im Falle der epitaktischen Schichten sollte sich gemäß der Phasenbildungsreaktion ein Verhältnis von 1.75/1 einstellen. Bei Deponierung auf Saphirsubstrate wird die Schichtzusammensetzung von der Targetzusammensetzung und den Parametern des Sputterprozesses bestimmt. So ergaben auch Untersuchungen an der Elektronenstrahlmikrosonde Werte oberhalb von 1.75/1.

1.2.3. Epitaktische MBE-Schichten

Wegen der experimentellen Einschränkung bei den FTS-Vorversuchen, nur Silizid-Einzelschichten ohne eine in situ-Strukturcharakterisierung herstellen zu können, wurden die Voruntersuchungen auch auf die reaktive Depositionsepitaxie ausgedehnt, mit deren Hilfe zum einen eine RHEED-Kontrolle des Schichtwachstums ausgeführt werden konnte sowie auch Untersuchungen an Silizid/Silizium-Grenzflächen ermöglicht wurden.

Das für die Verdampfung eingesetzte Rhenium verfügte über eine Reinheit von 4N8, was deutlich besser ist als die Reinheit der Sputtertargets. Für Schichten mit einer Dicke von ca. 50nm ergaben sich Werte für Thermokraft und Flächenwiderstand in einer generellen Übereinstimmung mit den Sputterschichten. Die Meßergebnisse sind in der Abbildung 18 dargestellt. Die Thermokraft zeigt das bereits bekannte Temperverhalten: S(T) startet bei negativen Werten, läuft dann aber in den positiven Bereich in Analogie zu den FTS-Schichten (Abbildung 17). Zu höheren Temperaturen hin durchläuft S(T) zunächst ein Maximum und verringertsich dan auf negative Werte bis zu einem Pegel von etwa -100µV/K. Die Abkühlkurve zeigt wiederum eine nur schwache Temperaturabhängigkeit. Auch das Widerstandsverhalten einschließlich der Aktivierungsenergie bei 1000K ist mit dem von FTS-Schichten vergleichbar.



Die mittels RDE auf Si(111) gewachsenen ReSi_{1.75} Schichten zeigen das analoge Temperverhalten wie die auf SOS gewachsenen Schichten. Allerdings kann der Einfluß des Substrates auf 3NITHERMABERICHT1936.doc, Erstelldatum 30.06.2003 13:41

die Messungen der Transportparameter bei Raumtemperatur nicht vernachlässigt werden. Bei der Verwendung von p- und n-Si(100)-Substraten differieren die Thermokraftwerte unter sonst gleichen Darstellungsbedingungen um 55µV/K. Berücksichtigt man den Substrateinfluß mittels des einfachsten Modells einer Parallelschaltung , erhält man für Si(111) die in der nachfolgenden Tabelle gezeigten Werte:

	n – Si (111)	SOS	p – Si (111)
Meßwerte	-95µV/K	-65µV/K	-40µV/K
Korrigierte Werte	-80µV/K	-65µV/K	-60µV/K

Tabelle 1.: S(300K) für ReSi1.75-Schichten, die mittels RDE gewachsen wurden

Der Vergleich von FTS- und RDE-gewachsenen Schichten läßt die Schlußfolgerung zu, daß das in Abbildung 17 dargestellte Verhalten den intrinsischen Eigenschaften von stöichiometrischem ReSi_{1.75}-Proben sehr nahe kommt.

1.2.4. Einkristalluntersuchungen

Parallel zu den Arbeiten an ReSi_{1.75}-Schichten wurden im Rahmen einer institutsinternen Kooperation laufende Untersuchungen zu Silizid-Einkristallen fortgesetzt. Dabei wurde das Ziel verfolgt, zum einen zusätzliche Daten zu erhalten, um das Transportverhalten der Schichten besser interpretieren zu können und zum anderen das generelle Anwendungspotential von halbleitenden Siliziden als thermoelektrische Materialien besser bewerten zu können.



Abbildung 18.: Aus der Schmelze gezogener ReSi_{1.75}-Einkristall: Ziehgeschwindigkeit 10 mm/h, Rotationsgeschwindigkeit Kristall 8 rpm, Rotationsgeschwindigkeit Nährstab 5 rpm, Gasdruck Argon 10 bar, Flußrate Argon 3l/h, Heizung 5 kW(Xenon-Bogenlampe)

Auf der Abbildung 19 sind Thermokraft und Widerstand von einkristallinem Material dargestellt, das unter optimierten Züchtungsbedingungen hergestellt wurden war. Es fällt auf, daß unter optimierten



Abbildung 19.: Thermokraft und Widerstand von aus der Schmelze gezogenen ReSi_{1.75}-Einkristallen



Abbildung 20.: Vergleich von Thermokraft und Widerstand für undotierte und Al-dotierte Proben (■- nichtoptimierte Züchtung, ▲-optimierte Züchtung)

Züchtungsbedingungen Kristalle entstehen, deren Thermokraft im gesamten untersuchten Temperaturbereich positive Werte animmt, d.h. man beobachtet nicht wie bei den Schichten einen Vorzeichenwechsel bzw. einen Einfluß der Temperaturexposition auf die Thermokraft. Man erkennt auf der Abbildung 19 links deutlich, daß kein Unterschied zwischen den Aufheiz- und Abkühlkurven besteht. Das auf der rechten Seite dargestellte Widerstandsverhalten zeigt, daß die intrinsische Leitfähigkeit bereits bei 300K einsetzt und eine Bandlücke von ca. 140meV aus dem Anstieg der $ln\rho \propto T^{1}$ -Abängigkeit zu ermitteln ist, was in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten steht. Demgegenüber findet man in der Abbildung 20 noch eine S(T)-Kurve ((\blacksquare - nichtoptimierte Züchtung), bei der ein Nulldurchgang auftritt, der offensichtlich durch strukturelle Defekte bedingt ist, die infolge des bei den Messungen auftretenden Wärmeeintrages teilweise ausheilen können. Die Abbildung beinhaltet auch einen Vergleich mit Al-dotiertem Material. Man findet eine Widerstandsabnahme um den Faktor 2 bis 3, die jedoch von einer deutlichen Absenkung der Thermokraft begleitet ist.

Erstelldatum 30.06.2003 13:41



Abbildung 21.: Hallmessungen an undotierten ReSi_{1.75}-Einkristallen (links Hallspannung, rechts Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit)

Die gute Linearität der Hallspannung in Abhängigkeit vom Magnetfeld verdeutlicht, daß die Kristalle normales Halbleiterverhalten zeigen, das mittels eine Einbandmodells beschrieben werden kann. Die hohen Werte für die Löcherkonzentration weisen auf ein stark besetztes Störstellenband hin, das durch intrinsische strukturelle und kompositionelle Defekte bedingt ist, da keinerlei gezielte Dotierung in den Proben vorlag. Der Abfall der Beweglichkeit mit steigender Temperatur korrespondiert mit akustischer Phononenstreuung, die einem T-^{3/2}-Gesetz folgt.

Zusammenfassend kann zu den Einkristalluntersuchungen festgestellt werden, daß homogene einkristalline ReSi_{1.75}-Massivproben über p-Leitungstyp verfügen. Die in den Schichten überwiegend gefundene n-Leitung ist offensichtlich eine Spezifik, die durch Gitterfehlpassungen beim epitaktischen Wachstum auf Si-Oberflächen verursacht ist.

1.3. ReSi_{1.76} / Si-Stapelschichten

Als Grundlage für die Entwicklung von nanoskaligen ReSi_{1.75}/Si-Multilagen wurden zunächst Bilayer-Experimente ausgeführt. Dazu waren in der Elektronenstrahl-Kodepositionsapparatur zunächst epitaktische ReSi_{1.75}-Schichten erzeugt worden, auf die dann bei verschiedenen Temperaturen zwischen 400°C und 900°C Silizium aufgewachsen wurde. Bei 400°C findet man bei der RHEED-Analyse Ringpattern, die die Bildung einer polykristallien Silizium-Deckschicht anzeigen. Demgegenüber wird bei 900°C keine Veränderung des ReSi_{1.75}-RHEED-Pattern während der Si-Deposition festgestellt. Bei Temperaturen in der Umgebung der Silizidbildung von etwa 650°C stellt man eine graduell fortschreitende Degradation des ReSi_{1.75} RHEED-pattern während der Silizium-Bedampfung fest (siehe Abbildung 22).



Abbildung 22.: RHEED line scans mit der Primärstrahlrichtung parallel zu Si [110] für das Ausgangssubstrat (schwarz), eine epitaktische ReSi_{1.75}-Schicht (rot) und ReSi_{1.75}/Si-Bilayer-Kombinationen mit unterschiedlicher Si-Dicke (blau)

Parallele XPS-Messungen, die in der Abbildung 23 an Hand eines typischen Bilayers dargestellt sind, verdeutlichen, daß in allen Fällen Rhenium an der Wachstumsfron der Bilayer vorgefunden wird. Das bedeutet, daß infolge eine offensichtlich durch Diffusion bedingten Mechanismus bei Wachstumstemparaturen oberhalb der Silizidbildungstemperatur von ReSi_{1.75} kristallines Silizium auf epitaktisches ReSi_{1.75} nicht abgeschieden werden kann.

3NITHERMABERICHT1936.doc, Erstelldatum 30.06.2003 13:41



Abbildung 23.: XPS-Tiefenprofil-Untersuchung eines typischen Bilayers vom Typ Si / ReSi_{1.75} / Si (111)

Damit ergibt sich für ReSi_{1.75}-basierte Multilagen die Schlußfolgerung, daß als Barrieren-Schichten nur Silizium-freie Materialien in Betracht gezogen werden. Unter der Randbedingung, daß ein solches Material auch epitaxiefähig sein muß, wurde in Hinblick auf zu erwartende Schwierigkeiten ein Wechsel auf das verwandte Materialsystem Si/Ge als die bessere Alternative angesehen, da für diese Halbleiter das epitaktische Wachstum bereits relativ intensiv aufgeklärt wurde.

1.4. Si/Ge Übergitterstrukturen

Zu Beginn der Projektlaufzeit waren Untersuchungen bekannt, die insbesondere an Übergittern auf Chalkogidbasis (PbEuTe/PbTe-MQW [16], Bi_{0.9}Sb_{0.1}/PbTe_{0.8}Se_{0.2} [17])ausgeführt wurden und neben den theoretische Vorhersagen auch erste experimentelle Realisierungschancen eröffneten. Zum System Si/Ge wurden erste theoretische Arbeiten begonnen, die sich auf Si_{1-x}Ge_x als aktives Thermoelektrikum stützten [18], [19], [20], [21]..

1.4.1. Auswahl des Übergittersystems

Zum Zeitpunkt des notwendigen Wechsels des Basismaterials für die Übergitterstrukturen waren zu den grundlegenden Arbeiten von Hicks und Dresselhaus [1,2] weitere theoretische Vorschläge in der Literatur erschienen, die eine qualitative Fortentwicklung des Konzeptes der Nutzung von Multi-Quantum-Well-Strukturen für Hoch-Z*T-Thermoelektrika darstellten [22].

Der Idee für diese optimierten Multi-Quantum-Well-Strukturen liegt das sogenannte "carrier pocket engineering" [23] zu Grunde, bei dem man verspannte Si/Ge Übergitter erzeugt, um große Z*T-Werte zu erhalten. Der Effekt der Gitterverspannung an den Si/Ge-Grenzflächen generiert einen zusätzlichen Freiheitsgrad für die Beeinflussung der Leitungsbandstruktur des Übergitters. Innerhalb dieses Modells sind Geometrien und Strukturen vorstellbar, in denen eine Z*T-Optimierung für das gesamte drei-dimensionale Übergitter möglich wird. Rechnungen liefern für symmetrisch verspannte

Si(2nm)/Ge(2nm)-Übergitter auf (111) orientiertem Si_{0.5}Ge_{0.5}-Substraten Raumtemperatur-Z*T-Werte von etwa 1, die bei 700K auf 1.6 ansteigen können. Es wurde prognostiziert, daß derartige Strukturen mittels Molekularstrahl-Epitaxie zu erzeugen sind, was allerdings bislang nur auf Si(100)-Substraten, gelang, was mit einem deutlich verringertem Z*T-Zuwachs verbunden ist [24].

Wegen der günstigeren Voraussagen für Si(111)-basierte Übergitter sowie der noch offenen Fragen der Realisierbarkeit epitaktisch gewachsener Si/Ge-Übergitter auf Si(111) wurden für die Projektbearbeitung die Si(111)-basierten Si/Ge.Übergitterstrukturen als Modellsystem für ein "carrier pocket engineering"-Thermoelektrikum ausgewählt.

1.4.2. Sputterepitaxie von symmetrisch verspannten Si/Ge Übergitterstrukturen

Die Si/Ge-Multilagen wurden – wie im Abschnitt 1.1.2. beschrieben- in dem vollautomatisierten DCA – UHV-Sputtersystem hergestellt, in dem für die Schichtabscheidung drei konventionelle 4"-Magnetronquellen, zwei FTS-Rechtecktarget-Magnetron-Stationen und eine Knudsenzelle vom Crackertyp zum Einsatz kam. Mit Hilfe eines rotierbaren 3"-Substratträgers, der gleichzeitig mit einem 1000°C-Flächenheizer ausgestattet ist, werden die Wafer in der Kammer an den erforderlichen Quellenorten positioniert. Der Basisdruck liegt in der Anlage bei etwa 10⁻¹⁰ mbar, der Argondruck während der Beschichtung wird auf 6 mbar eingeregelt. Für die Präparation der Multilagen wurde der konfokale Quellenblock mit einem undotierten Si-Target, einem Sb-dotierten Si-Traget und einem Sb-dotierten Ge-Target ausgestattet und im dc-Modus betrieben. Alle benutzten Targetmaterialien kamen als einkristalline Materialien zum Einsatz. Die eingesetzten Si(111)-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von >8k Ω cm wurden zunächst einer Reinigung nach Shiraki unterzogen und nach Einschleusung in die Kammer einer 5-minütigen 950°C-Behandlung zur Entfernung der Oxidhaut ausgesetzt.

Die Deponierung eines Übergitteranordnung vollzieht sich in drei Prozessschritten: (i) Bufferschichtabscheidung, (ii) Übergitterabscheidung und (iii) Deckschichtabscheidung. Im folgenden werden diese Prozesse im Einzelnen erläutert.

Bufferschichten. Wie nachfolgend noch deutlich werden wird, spielen die Bufferschichten eine außerordentlich wichtige Rolle, da sie wesentlich die Qualität der Übergitter bestimmen. Aus diesem Grunde wurden für die Projektbearbeitung mehrere technologische Varianten für die Buffer-Realisierung in Betracht gezogen, um für den Gesamtprozeß Optimierungsmöglichkeiten auch im Bufferbereich zur Verfügung zu haben. Die erste untersuchte Variante waren die *gradierten Buffer*, die durch eine Codeposition von undotiertem Silizium und Sb-dotiertem Germanium erhalten wurde. Der Bufferschichtaufbau besteht aus einem 40-stufigen Gradientenschicht von 785nm Dicke, zu deren Herstellung die Leistung der Si-Quelle von 4.10W/cm² auf 1,12W/cm² gefahren wurde und die der Ge-Quelle von 0.14W/cm² auf 1.12W/cm², wodurch sich eine mittlere Wachstumsrate von 0.76Å/s ergab. Abgeschlossen wird der Buffer mit einer Schicht konstanter Zusammensetzung Si_{0.5}Ge_{0.5} aufgewachsen bei 0.45 Å/s. Die Substrattemperatur wird während des gesamten Prozesses auf 450°C gehalten.

Die Bufferschichten für Si/Ge-Übergitter müssen dafür sorgen, daß die nachfolgend Si- und Ge-Einzellagen symmetrisch verspannt aufwachsen können, d.h. die an der Bufferoberfläche anzutreffende Gitterkonstante sollte genau zwischen der für Si und Ge liegen (asi=5.431Å, a_{Ge}=5.657Å), also etwa den Wert a_{si/Ge}=5.544Å annehmen. Die Untersuchungen der strukturellen Qualität der Bufferschichten ergab eine mit der Dicke wachsende Perfektion. So wurde für die dünnsten Buffer von etwa 0.6µm Dicke nur ein Relaxationsgrad von 60% festgestellt, während ein 1.1µm dicker Buffer mit 92% nahezu vollständig relaxiert ist. Andernseits sollten Bufferschichten in Dünnschichtsystemen möglichst thermoelektrischen geringe Dicke haben, um ihren effizienzsenkenden Einfluß niedrig zu halten. Wenngleich die untersuchten Gradientenbuffer mit einer rms-Rauigkeit von 3.6nm eine relativ befriedigende Oberflächenqualität aufweisen, blieb dennoch die Frage, welche Alternativen realisierbar sind, um einerseits die Bufferdicke zu reduzieren zum anderen aber die Übergitterqualität nicht zu beeinträchtigen. Im Zusammenhang damit wurden weitere Bufferkonzepte in die Untersuchungen einbezogen und guantitativ bewertet.

Teilrelaxierte Buffer. Teilrelaxierte Buffer für symmetrisch verspannte Übergitter sind vergleichsweise dünne Si_x Ge_{1-x}-Schichten mit x<0.5, die durch eine geeignete Kombination der Präparations- und Schichtparameter (Abscheidetemperatur, Zusammensetzung, Schichtdicke) derart aufgewachsen werden, dass die in plane-Gitterkonstante der teilrelaxierten Schicht einer effektiven Zusammensetzung von Si_{0.5}Ge_{0.5} entspricht. Über die strukturelle Qualität solcher Schichten gibt es bislang nur wenig Informationen, insbesondere für den Fall der Si(111)-Orientierung. Präpariert und untersucht wurden deshalb zwei Serien von teilrelaxierten Bufferschichten mit variabler Dicke: die Zusammensetzung Si_{0.33}Ge_{0.67} und Si_{0.23}Ge_{0.77}, jeweils bei 450°C abgeschieden. Die Gitterparameter (in plane und cross plane) wurden aus reciprocal space mappings bestimmt. Für die Zusammensetzung Si_{0.23}Ge_{0.77} ergaben sich immer in plane-Werte oberhalb von a_{Si0.5Ge0.5} ., womit diese Variante für weitere Untersuchungen ausgeklammert werden konnte. Dahingegen ergab die Zusammensetzung Si_{0.33}Ge_{0.67} die korrekte in plane Gitterkonstante von 5.545Å. Die mittels Reflektometriemessungen ermittelten Rauigkeiten von nur 1.5nm erweisen sich im Vergleich zu den Gradientenbuffern als sehr gering. Die in Abbildung 24 (rote Kurve) gezeigte Orientierungsverteilung



Abbildung 24.: Orientierungsverteilung im (111) Reflex einer 50nm dicken Si_{0.33}Ge_{0.67}-Schicht (rot) bzw. eines darauf präparierten Supergitters (grün) im Vergleich zu Supergitter auf Gradientenpuffer

3NITHERMABERICHT1936.doc, Erstelldatum 30.06.2003 13:41 Zeigt einen schmalen (FWHM<0.1°) und einen breiten Anteil (FWHM≈0.7°). RBS-Untersuchungen lieferten keine eindeutige Aussage über die vertikale Anordnung dieser unterschiedlich stark gestörten Bereiche. TEM-Untersuchungen wiesen auf eine hohe Dichte (111)-Stapelfehlern und nicht identifizierbare horizontale Defektstruktur an der Grenzfläche hin. Ein auf einer solchen Bufferschicht Übergitter zeigte Orientierungsverteilung, präpariertes eine die dem breiten Teil der Orientierungsverteilung der Bufferschicht entspricht, woraus die Schlußfolgerung zu ziehen ist, daß teilrelaxierte Buffer der beschriebenen Art offensichtlich nicht zur Verbesserung der Übergittergualität beitragen können.

Niedrigtemperatur-Buffer. In Niedertemperatur-Bufferschichten versucht man, mit Hilfe einer Niedertemperatur-Silizium-Basisschicht mit einer hohen Konzentration von Punktdefekten eine möglichst vollständige Relaxation in einer darüberliegenden Legierungsschicht mit vergleichsweise geringer Schichtdicke zu erreichen. Aussagen zur strukturellen Qualität solcher Schichtkombinationen sind bisher nur für (100) Schichten bekannt. Innerhalb des Projektes wurde deshalb eine Serie von (111) SiGe-Legierungsschichten mit 300nm Dicke (550°C) auf 50nm dicken Niedertemperatur-Si-Schichten präpariert, die bei Temperaturen zwischen 350 und 800°C hergestellt wurden. Als Unterlage diente jeweils eine 275nm dicke, bei 800°C präparierte Si-Schicht. Für eine Substrattemperatur T_s=350°C wird eine vollständige Relaxation der Legierungsschicht gefunden, zu höheren Temperaturen hin nimmt der Relaxationsgrad exponentiell ab. Die Halbwertsbreite der Orientierungsverteilung der Legierungsschicht zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur der Si-Schicht: ein Minimum wird für 450°C mit FWHM=0.33° gefunden (Abbildung 25). Dieser Wert stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber Gradientenbuffern (0.5) bzw. partiell relaxierten Puffern (0.7°) dar. Ein entsprechendes Supergitter mit einer Periode von L=4nm weist eine Orientierungsverteilung mit 0.38° Halbwertsbreite auf (Supergitter auf Gradienten-Puffer 0.5°, auf teilrelaxiertem Puffer 0.7°).



Abbildung 25.: Halbwertsbreite von Si_{0.5}Ge_{0.5}-Schichten als Funktion der Depositionstemperaturen für die Niedertemperatur Si-Schicht im Vergleich mit Werten für entsprechende Supergitter (L=4nm)

Aus diesen Untersuchungen wird deutlich, daß die Vorzugsvariante für die Buffer die Niedrigtemperatur-Schichtkombination sein sollte, was bei der Projektbearbeitung entsprechend Berücksichtigung fand.

Übergittersysteme. Für die Untersuchungen an Übergitterstapeln wurden verschiedene Präparationsserien ausgeführt. Es wurden variiert (i) die Übergitterperiode $L=L_{Si}+L_{Ge}$ in einem Bereich für L_{Si}/L_{Ge} von 2nm/2nm bis 8nm/8nm, im allgemeinem unter Beibehaltung einer konstanten Gesamtdicke der Übergitter von 400nm, (ii) die Gesamtdicke im Bereich zwischen 400nm und 800nm bei einer vorzugsweise geringen konstanten Periode zwischen L=4nm und L=8nm, (iii) der Buffertyp zur vergleichenden Bewertung der erreichbaren Übergitterqualität. Alle Übergitterabscheidungen erfolgten bei 450°C.

Deckschicht. Zur Passivierung und Vermeidung von Einflüssen von Kontaktmaterialien wurden die Gesamtstapel mit einer 30nm dicken Deckschicht der Zusammensetzung Si_{0.5}Ge_{0.5}, versehen, die ebenfalls bei 450°C aufgebracht wurde.

Dotierung. Um Übergitterstrukturen herstellen zu können, die über eine ausreichende Ladungsträgerkonzentration verfügen, wurde untersucht inwieweit die Sputterepitaxie von Si/Ge unter gleichzeitigen Betrieb einer Effusionszelle von Crackertyp zum Einbau von Antimon ausführbar ist. Es konnte gezeigt werden, daß vakuumtechnisch keine Probleme auftreten, d.h. die Crackerzelle läßt sich auch unter relativ hoher Argonatmoshäre stabil betreiben.

Für die Realisierung des im Arbeitsplan konzipierten Funktionsbauelements ist es erforderlich, Schichten beiderlei Leitungstyps deponieren zu können. Da es aus technischen Gründen nicht möglich war eine zweite Effusionszelle in der Anlage unterzubringen, konnten Thermoelemente, die aus zwei Übergitterschenkeln bestehen nicht präpariert werden. Es wurde deshalb als komplementäre Schicht zu den n-leitenden Si/Ge-Übergittern eine p-leitende polykristalline Si-Ge-Schicht vorgesehen, welche mit Hilfe einer FTS-Station abzuscheidbar ist.

Hilfsschichten. Für die komplexe Untersuchung der konzipierten Materialien wurden unterschiedliche Hilfsschichten benötigt. Zur Messung der Transporteigenschaften wurden Cr/Au-Dots auf die Schichten mittels thermischer Verdampfung aufgebracht, um eine zuverlässige Kontaktgabe in der Druck-Kontakt-Meßvorrichtung für Widerstand und Thermokraft zu gewährleisten. Für die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit nachdem dem 3 ω -Prinzip. Bedarf es der Präparation eines Dünnschichtheizers, der mittels eine Isolierschicht zuverlässig von der zu untersuchenden Schicht zu trennen ist. Als Heizer kam eine Aluminiumschicht zur Anwendung, die mit Hilfe der Elektronenstrahlverdampfung erzeugt wurde. Als Isolator wurde eine dreilagige PECVD-Schicht, bestehend aus 100nm SiO_x/100nm SiN_x/50nm SiO_x-abgeschieden bei 300°C-angewandt, die in Kooperation mit dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik realisiert wurde.

Röntgenbeugung. Messungen der Röntgenreflexionsintensität bei spiegelndem Einfall werden im allgemeinen zur Charakterisierung von Übergitterstrukturen eingesetzt. Auf der Abbildung



Abbildung 26.: Intensitätsverteilung der Röntgenbeugung an Si/Ge-Übergittern unter spiegelnder Reflexion an Si(111)

26 findet man die Beugungsaufnahmen einer Übergitterserie mit Einzellagendicken von 2, 3.5, 5, 6.5 und 8 nm im Vergleich mit dem scan für die Bufferschicht ohne Übergitter. Die instrumentelle Auflösung gestattet die Detektierung der α_1 - und α_2 -Komponenten, wie das aus der Substratreflexion bei28.443° hervorgeht. Der Übergitter-Bragg-Peak liegt bei etwa 27.85°, was eine mittlere Zusammensetzung in der Nähe von 50%Si und 50% Ge anzeigt, was bedeutet, daß die gewünschte gleiche Einzellagendicke für Si und Ge erreicht wurde. Eine detailliertere Röntgenanalyse der Spannungszustände im Übergitter kann insbesondere durch Auswertung von mappings des reziproken Gitters, was im Einzelnen in [25] beschrieben ist. Für alle untersuchten Perioden von 4nm bis 16nm werden wenigstens zwei Satelliten auf der Seite der kleineren Winkel (Ge) der Intensitätsverteilung gefunden, was die erwartende Gitterparameter-/Zusammenzu setzungsmodulation reflektiert. Mit steigender Periode steigt allerdings die Untergrundintensität zwischen den Satelliten an, was auf eine wachsende Grenzflächenrauhigkeit hinweist. Für Einzellagendicken oberhalb 3.5nm findet man eine drastische Reduzierung der Gesamtintensität der Übergitterreflexe. Als ein besser quantifizierbares Maß für die Degradation der kristallinen Qualität mit wachsender Übergitterperiode erwies sich während der Untersuchungen die sogenannte Mosaikbreite, d.h. die Halbwertsbreite (FWHM) der Orientierungsverteilung (siehe Abbildung 26). Um den Einfluß des Buffers zu eliminieren wurde dazu der Satellit der -1. Ordnung anstelle des Übergitter-Bragg-Peaks verwendet. Die FWHM der Orientierungsverteilung steigt von den Werten der Bufferschicht für das 2nm-Übergitter mit wachsender Periode an und sättigt sich bei 1.6° für das 8nm-Übergitter. Die Daten zeigen, daß die Multilagengualität nicht nur durch die Übergitterperiode begrenzt

wird, sondern auch durch die FWHM-Werte des Buffers, was die Bedeutung der Bufferqualität nachhaltig unterstreicht.



Abbildung 26.:Halbwertsbreite –FWHM- der Orientierungsverteilung (Mosaikbreite) als Funktion der Einzellagendicke

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Resultate von TEM–Querschliffuntersuchungen an Übergittern mit der Einzellagendicke von 2nm, 5nm und 8nm sind in der Abbildung 27 dargestellt.

Für die 2nm-Probe (linkes Bild) findet man eine Struktur, die aus hoch-perfekten Regionen, welche sich über die gesamten 400nm Übergitterdicke erstrecken, besteht. Diese Regionen können als dislokationsfrei angesehen werden, d.h. pseudomorphes Wachstum hat stattgefunden. Die perfekten Regionen sind durch Defekte getrennt, die ihren Ursprung am Buffer haben und sich bis zur Oberfläche des Buffers ausdehnen.

Für die 5nm-Probe ergibt sich ein ähnliches Bild, allerdings geht mit wachsendem Abstand vom Buffer die Multilagenstruktur verloren. Eine ideale Einzellagenstruktur wird nur bis zu einem Abstand von ca. 70nm vom Buffer beobachtet (mittleres Bild). Die stark gestörten Regionen zeigen sich dabei homogen und bestehen offensichtlich aus einer Si/Ge-Legierung.

Im Falle der 8nm-Probe findet man die perfekte Multilagenstruktur nur noch in unmittelbarer Nähe zum Buffer, wobei diese geordneten Bereiche zudem in lateraler Richtung auf etwa 150nm Ausdehnung begrenzt bleiben.

Die Reduzierung der Übergitterreflexe in den Röntgenscans (Abbildung 26) für Proben mit Einzellagendicken oberhalb 5nm wird somit durch die TEM-Aufnahmen als Reduzierung der räumlichen Ausdehnung der perfekten Gebiete verständlich. Die Ursachen für die starke Degradation bei erhöhten Perioden bedarf weitere Aufklärung. Offensichtlich spielt die Interface-Rauigkeit eine bedeutende Rolle, wie auch eine geringe Bufferqualität für die Ausbildung von Versetzungen verantwortlich zu sein scheint..



Übergitters mit L=4nm:

Links unten: Grenzfläche zur Bufferschicht, rechts oben cap layer, Si hell, Ge dunkel). Am rechten Bildrand sind zwei (111) Stapelfehler zu sehen, die sich als Linien unter einem Winkel 70.5° zur Filmebene abbilden

Links Gradienten-Buffer, unten: Grenzfläche zum Buffer erkennbar.

Übergitter mit L=10nm:

Übergitter mit L=16nm:

eine Links Gradienten-Buffer, unten: eine Multilagenstruktur ist nur bis ca. 70nm oberhalb der Multilagenstruktur ist nur in lateral auf 150 bis 200nm eingeschränkten Gebieten der an Grenzfläche zum Buffer zu beobachten.

Abbildung 27.: TEM-Querschliffaufnahmen für Si/Ge-Übergitter in Abhängigkeit von der Übergitterperiode

1.4.2. Elektrische und thermoelektrische Charakterisierung von Si/Ge Übergitterstrukturen

Die elektrischen und thermoelektrischen Transportparameter einschließlich der Wärmeleitfähigkeit hängen naturgemäß stark vom Dotierungsgrad der Übergitter ab. Deshalb werden die Messungen getrennt voneinander dargestellt.

Die ersten Übersichtsmessungen an undotierten Übergittern erfolgten bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Übergitterperiode. Der elektrische Widerstand ergab sich hier im Bereich zwischen 210mΩcm und 640mΩcm um mehr als zwei Größenordnungen höher als für andere thermoelektrische Materialien, was allerdings aufgrund der fehlenden Dotierung nicht überraschend ist. Die Hall-Beweglichkeit, die Ladungsträgerkonzentration und der Seebeck-Koeffizient sind in Abbildung 28 als Funktion der Übergitterperiode dargestellt.



Abbildung 28.: Hall-Beweglichkeit, Ladungsträgerkonzentration und Seebeck-Koeefizient in Abhängigkeit von der Übergitterperiode

Alle Schichten zeigten den p-Leitungstyp. Die Hall-Beweglichkeit fällt mit steigender Einzellagendicke. Das kann anhand der Strukturuntersuchungen interpretiert werden, aus denen hervorgeht, daß mit wachsender Periodendicke Defektdichte die steigt, was einen Widerstandsanstieg und eine Beweglichkeitsabnahme plausibel macht. Jedoch findet man bei den Widerstandsmessungen keinen Hinweis auf ein solches Verhalten. der ebenso ist Anstieg der Ladungsträgerkonzentration mit steigender Periodendicke verstanden. Offensichtlich nicht verursacht die symmetrische Verspannung in den Si/Ge-Heterostrukturen Bandstrukturveränderungen und Verschiebungen des Ferminiveaus.

Die Seebeckmessungen liefern in Übereinstimmung mit den Hallmessungen positive Werte und damit p-Typ-Leitfähigkeit. Der Anstieg von S bei fallender Lagendicke ist konsistent mit dem Verhalten der Ladungsträgerkonzentration, die höchsten Werte von +675 μ V/K werden für das 2nm-Übergitter gefunden. Aufschlussreich ist der Vergleich der Wertekombination μ_{H} =140cm²/Vs und S=+675 μ V/K für Multilagen mit Buffer und μ_{H} =41.5cm²/Vs und S=+350 μ V/K für Multilagen ohne Buffer, was auf die wesentliche Bedeutung des Buffers auf das Eigenschaftsbild der Übergitter hinweist. Antimon-dotierte Übergitter zeigen in Abhängigkeit vom Dotierungsregime (Dotierung einer oder beider Einzellagen) deutliche Unterschied zu den undotierten Übergittern.

5NITHERMABERICHT3841.doc, Erstelldatum 30.06.2003 16:32





Abbildung 29.: Thermokraft (links oben), Widerstand (links unten) und Röntgenbeugungsaufnahme (rechts oben) dotierter Si/Ge-Übergitter-Multilagen mit einer nominellen Periode von 4nm

Die Abbildung 29 zeigt die Transportparameter für eine Übergitterprobe, in der beide Einzellagen mit Sb dotiert wurden. Bei 600K ergaben sich für diese ein Widerstand von 2.5mΩcm und eine Thermokraft von -375µV/K direkt aus der Messung. Die rechnerischen Werte zur Korrektur des Buffereinflusses betragen 1.4 mΩcm und -355µV/K. Aus der vergleichenden Analyse von undotierten und dotierten Übergittern findet man, daß die Periode im der undotierten Probe 3.85nm beträgt, während bei Dotierung die Periode auf etwa 4.3nm ansteigt. Daraus wird deutlich, daß zum einen die Sb-Dotierung zu deutlich ausgeprägten n-leitenden Schichten mit relativ niedrigem Widerstand und akzeptabel hohen Thermokraftwerten führt, zum anderen aber eine signifikante Periodenerhöhung zu beobachten ist. Dies könnte eine Ursache für die bei höheren Perioden zu beobachtenden strukturellen Defekte sein. In diesen Zusammenhang sind auch die Hall-Meßwerte für die dotierten Proben einzuordnen, welche für die Ladungsträgerkonzentration 1×10²⁰cm⁻³ und für die Beweglichkeit 30cm²/Vs lieferten. Die Ladungsträgerkonzentration hat sich damit durch die Dotierung in gewünschter Weise erhöht, die Beweglichkeit zeigt aber einen unzureichenden niedrigen Wert an.

Auf der Abbildung 30 ist ein $Inp\infty-T^{-1}$ -plot für verschiedene Übergitter mit einer Periode $d=d_{Ge}+d_{Si} = 4nm$ dargestellt. Man findet einen gegenüber Si geringfügig abgesenkten Bandlückenwert, der tendenziell mit der Dotierung schwach fällt. Deutlich ausgeprägt ist dagegen der Anstieg der Einsatztemperatur des Gebietes der intrinsischen Leitfähigkeit. Dies ergibt sich für undotierte Proben bei 600K, während Sb-dotierte Proben erst bei 740K in die Eigenleitung übergehen. Dies ist ein Hinweis auf strukturelle Störungen oder einen hohen Dotierungsgrad.

Wie im experimentellen Teil bereits beschrieben konnte als p-Schenkel lediglich eine Legierungsschicht realisiert werden, für deren Abscheidung eine FTS-Station zum Einsatz kam. Das Target mußte in Form von einkristallinen Si- und Ge-Streifen gestaltet werden, da ein Legierungstraget mit p-Typ Leitfähigkeit in der erforderlichen Reinheit nicht zu beschaffen war. Der





Vorteil der Streifenvariante bestand in der Variationsmöglichkeit der Zusammensetzung, die Homogenität der von dem 14-streifigen Target gesputterten Schichten erwiesen sich als ausreichend. Auf der Abbildung 31 sind Thermokraft und Widerstand von zwei Legierungsschichten unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt.



Abbildung 31.: Thermokraft und Widerstand von Ge/Si-Legierungsschichten, deponiert mittels einer FTS-Quelle mit Streifentarget

Das Flächenverhältnis der Streifen (A_{Ge}/A_{Si}) für die beiden untersuchten Varianten betrug 1.1 und 0.6, woraus sich eine Schichtzusammensetzung (c_{Ge}/c_{Si}) von 1.82 und 0.94 ergab. Dieses Resultat erklärt sich mit dem Sputteratenverhältnis von R_{Ge}/R_{Si} =2.75. Wie aus den Thermokraftergebnissen ersichtlich ist, findet man bis 500K deutlich ausgeprägte p-Leitung, wie das vom Einsatz des stark mit Bor dotierten Silizium zu erwarten war. Der Nulldurchgang der Thermokraft bei etwa 600K ist eine typischer, bei vielen p-Halbleitern zu beobachtender Effekt [26].

Die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Übergitter bestimmt maßgeblich die Effizienz der aus ihnen hergestellten thermoelektrischen Elemente. Deshalb wurden ausführliche Wärmeleitungsmessungen mittels der 3ω-Methode ausgeführt.

5NITHERMABERICHT3841.doc, Erstelldatum 30.06.2003 16:32



Abbildung 32.: Prmärdaten aus 3ω -Messungen (links) und cross plane-Wärmeleitfähigkeit für (111) orientierte undotierte Si/Ge-Supergitter auf Gradientenpuffer (rechts) im Vergleich zu Literaturdaten vergleichbarer (100) orientierter Strukturen sowie einer (111) Legierungsschicht bzw. einem Gradientenpuffer. Die Wärmeleitfähigkeiten λ ergeben sich aus der frequenzunabhängigen Temperaturdifferenz zwischen Referenz- und Messprobe, wie durch die Pfeile angedeutet.

Die Abbildung 32 (links) zeigt die Primärdaten der Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit der 3ω-Methode für eine Heizleistung von 40W/m für Supergitter mit Perioden von 3.7 bis 16nm und eine 400nm dicke epitaktische Si_{0.5}G_{0.5}-Legierungsschicht sowie eine Gradienten-Pufferschicht bzw. ein Si-Substrat als Referenzproben. Die daraus resultierenden cross-plane-Wärmeleitfähigkeiten sind im rechten Teil der Abbildung 32 dargestellt. Die Werte für den Gradienten-Puffer sowie die Legierungsschicht, 5.4 bzw. 5.2 W/mK stimmen sehr gut mit Werten für Legierungsfilme aus der Literatur überein.

Für Supergitter mit L<= 7nm werden Wärmeleitfähigkeiten zwischen 2.5 und 3.1 W/mK gefunden, die um bis zu 30% niedriger liegen als Werte für vergleichbare Strukturen mit (100) Orientierung [27]. Für Perioden L>7nm, d.h. im Bereich, wo unter Legierungsbildung die Struktur der Supergitter zusammenbricht, steigt die Wärmeleitfähigkeit drastisch an und nimmt oberhalb L=10nm Werte um 5W/mK an, wie sie für Legierungsfilme beobachtet wurden. Interessanterweise nimmt für kleine Perioden die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem L ab, ein Verhalten, das auch für (100) orientierte Strukturen beobachtet wird und im Widerspruch zur klassischen Theorie des cross plane Wärmetransports steht [28]. Neuere theoretische Überlegungen [29] zeigen, daß ein solches Verhalten aus einer Änderung des Wärmetransportverhaltens verstanden werden kann, die eintritt, wenn die Periode des Supergitters größer als die mittlere freie Phononenweglänge ist. Insgesamt ist festzustellen, daß für kleine L, wie sie im Konzept des carrier pocket engineering angesprochen werden, die Wärmeleitfähigkeit Werte annimmt, die um den Faktor 2 kleiner als entsprechende Legierungswerte sind und damit (111) orientierte, symmetrisch verspannte Supergitter aussichtsreiche Kandidaten für künstliche Materialien mit hohem ZT darstellen.

1.4. Si/Ge basierte thermoelektrische Funktionsbauelemente

Gemäß dem Arbeitsplan wurden jeweils n-leitende Übergitterstrukturen und p-leitende SiGe-Legierungsschichten auf einem 3"-Wafer halbseitig mit einer Schattenmaskentechnik abgeschieden werden. Mit diesen Wafern wurde unter Benutzung von zwei unterschiedlichen Prozessabläufen Thermoelement-Arrays präpariert.

In der Prozessvariante 1 werden diese Wafer werden an der TU Chemnitz auf Glashaltern fixiert und auf 10µm mittels chemisch-mechanischen Polierens (CMP) abgedünnt. Bei IPM erfolgt sodann das Ablösen der Wafer von den Glasträgern. Die Wafer werden sodann mittels Photoresist (PR) so auf einem neuen Substrat fixiert, dass die thermoelektrischen Materialien nach oben zeigen. Danach erfolgen Photolithographie für die RIE-Ätzung (Maske 1) und die RIE-Ätzung der aktiven Materialien. Schematisch ist dieser Ablauf auf der nachfolgenden Abbildung 33 dargestellt.





Im Zusammenhang mit Problemen der mechanischen Stabilität der Wafer nach dem Abdünnen, die sich darin äußerten, daß eine starke Bruchneigung der Wafer zu beobachten ist, wurde ein zweiter, optimierter Prozeßablauf entwickelt. Dabei erfolgt die SiGe-Strukturierung und Al(Si)-Abscheidung auf 500µm dicken Si-Wafer, was die Schichtspannungen insbesondere in der p-Legierungsschicht minimiert. Hiermit gelingt es das Verbiegen der Wafer nach Abdünnen/Ablösen zu vermeiden. Der Vorteil dieser Variante besteht darin, daß die Abdünnung des Silizium bei der TU Chemnitz auf Saphir-Trägern durchgeführt wird, wodurch zwei Transferschritte für die abgedünnten Wafer entfallen (siehe Abbildung 33).

Auf Grundlage der Randbedingung, daß als Startmaterial für die Funktionselementpräparation 3"-Wafer zur Verfügung stehen, auf denen halbseitig mit einem Abstand von <1mm p- und n-Typ SiGe-Schichten abgeschieden sind, wurde ein Satz von Maskenlayouts für (i) die Strukturierung des SiGe-SL und -Legierungen (Hellfeld), (ii) das Ätzen oder den LiftOff der Al(Si)-

Kontakte (Hell- und Dunkelfeld), (iii) die Rückseitenabdünnung des Si-Wafers (Hellfeld, gespiegelt) und (iv) das Ätzen des Si-Transferträgers (Dunkelfeld) entwickelt.



Abbildung 34.: Modifizierter Prozeßablauf für die Demonstratorpräparation

Die geometrischen Abmessungen für die Thermoschenkel wurden aus Simulationsrechnungen bestimmt. Die Chip-Größe im Zentralbereich des 3"-Wafers wurde auf (6×12) mm² festgelegt. Die lateralen Abmessungen der p- bzw. n- SiGe-Thermoschenkel für den Sensorbetrieb wurden auf Grund der angestellten Simulationsrechnungen so gewählt, dass für 1µm dicke SL-Schichten sowohl Strukturen (maximaler) Sensitivität S als auch maximaler Detektivität D^{*} für den Fall ideal freitragender SL-Strukturen und SL-Strukturen auf 400nm Bufferschicht erhalten werden. Das ergab ein Spektrum von Längen zwischen 0,5 mm und 3,5 mm (in 0,5 mm Schritten) und von Breiten in der Abstufung 250 µm, 100 µm, 50 µm und 20 µm.



Abbildung 35.: Oben: p/n-Thermopile-Strukturen mit 10 Thermoschenkeln (über Al(Si)verbunden).Breite: 100 μm, verfügbare Längen: 500 μm, 1500 μm, 2500 μm; Unten: n(p)-Al(Si)-Thermopile-Strukturen mit 10 Thermoschenkeln (über Al(Si)-verbunden). Breite: 100 μm, verfügbare Längen: 500 μm, 1500 μm, 2500 μm; Kennzeichnung: (i) gestrichelt: SiGe-Strukturierung, (ii) Grün: AlSi-Ätzen/Liftoff, (iii) Grau: Si-Rückseitenabdünnung

6NITHERMABERICHT4251.doc, Erstelldatum 30.06.2003 16:57 Es wurden Layouts für Teststrukturen, für Thermopiles und für Peltierelemente entworfen. Beispielhaft für die Layouts ist in der nachfolgenden Abbildung eine Thermopile-Anordnung gezeigt.

Nach dem letzten RIE-Schritt (Rückseitenabdünnung) werden die fertigen Strukturen auf passende Si(100)-Träger montiert. Diese haben ein auf die jeweiligen Strukturen angepasstes Loch in der Mitte. Als Freiraum zwischen dem äußersten RIE-Graben des auf 10µm abgedünnten Si und dem freien Bereich des Trägers sind 100µm vorgesehen (Abbildung 36).



Abbildung 36.: Layout für Si-Träger. Kennzeichnung: Gestrichelt: SiGe-Strukturierung Grün: AlSi-Ätzen/Liftoff Grau: Si-Rückseitenab-dünnung Rot: Ätzmaske für Si-Träger

Die wesentlichen technologischen Einzelschritte, die zu einer erfolgreichen Herstellung eines SiGe-Demonstrators notwendig sind, wurden an Monitorwafer ausgetestet. Die Prozessschritte mit dem größten Risiko waren hierbei der Transfer der Wafer, die Rückseitenabdünnung des Si sowie der Transfer der fertig strukturierten Wafer auf Si-Träger.

Eine repräsentative Darstellung zur Vorder- und Rückseitenätzung durch RIE unter Verwendung von SF₆ ist in der nachfolgenden Abbildung 37 gezeigt.



Abbildung 37.: Auf 3.5µm Dicke abgedünnte Rückseite eines Testwafers

Es kann festgestellt werden, daß die Justage von Vorder- zu Rückseite hinreichend gut gelingt und keine Stabilitätsprobleme trotz abgedünnter Rückseite auftreten. Es wurde ausführlich die Strukturübertragungsgenauigkeit bei der Rückseitenätzung untersucht und gute Übereinstimmung mit dem Layout festgestellt. Einweitere wichtiger Punkt besteht in der Größe der Unterätzung sowie der Ausdehnung inhomogen geätzter Bereiche. Ein typisches Ergebnis dazu ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Geht man davon aus, dass die Rückseitenätzung im Realfall etwa 3 mal so tief ist wie in diesem Test erhält man Unterätzungen kleiner 200nm und inhomogen geätzte Bereich von weniger als 10 µm. Bei den kleinsten Strukturen ist ein 50µm breiter Schenkel mittig über der 100µm breiten Rückseitenabdünnung positioniert. Somit hat man auf jeder Seite 25 µm freien Raum bis zum Si-Rahmen, eine etwa über 10µm inhomogene Ätzung ist somit für den geplanten Demonstrator unkritisch.

Zur Realisierung eines definierten Ätzprozesses wurden ausführliche Untersuchungen zur Bestimmung der Ätzrate vorgenommen Aus diesen Messungen kann das Fazit gezogen werden, daß sowohl für p- als auch für n-Typ SiGe sowie für die Si-Substrate die Ätzraten etwa gleich sind und ca. 100nm/min betragen.

Zur elektrischen Kontaktierung wurden gedampfte Al(Si)-Schichten verwendet. Hierbei gab es zu Anfang zwei Optionen zur Strukturierung: Lift-Off oder nasschemisches Ätzen. In Abbildung 39 ist ein Wafer mit ganzflächig auf dem SiGe abgeschiedenen und anschließend nasschemisch geätzten Al(Si)-Kontaktschichten (Dicke 400µm) dargestellt. Vereinzelte Chips dieses Wafers wurden in ein TO-Gehäuse fixiert und mit Au-Drähten kontaktiert. An diesem Chip wurde ein I-U-Kennlinie aufgenommen, wie in Abbildung 40 gezeigt ist. Man findet hier einen nahezu linearen Verlauf. Mit einer Vierpunktmessung wurde an Al(Si)-Bahnen der spezifische Widerstand von Al(Si) für den Sensor D151_3 bestimmt. Hier ergab sich eine gute Übereinstimmung des gemessenen Widerstandes (R=16.4 Ohm) mit den aus dem nominellen Geometrien der Al(Si)-Bahn und Literaturwerten für die spezifische Leitfähigkeit von Al(Si) berechneten Widerständen (R=14.4 Ohm).





Abbildung 39.: Wafer D113: RIE - SiGe- SL auf Si(111) mit einer Rate von 100 nm/min; Ätzparameter: 20 sccm SF₆, 10^{-2} mbar, 50 W; Kontaktmetall: Al(Si), d = 400 nm. Links: Kameraaufnahme, Rechts: REM-Aufnahmen



Die bislang beschriebenen Einzelschritte wurden zur Realisierung von Demonstratoren an Wafern mit n- und p-Typ-Schichten als Gesamtprozeß zusammengeführt. Auffällig an diesen Wafern War, daß sie im p-Gebiet starke Spannungen aufwiesen, die sich bis in das n-Gebiet hinein erstrecken können. Um trotz der vermuteten Schichtspannungen zu funktionierenden Devices zu kommen wurde an dieser Stelle zum Prozessablauf 2 gewechselt. Um Schichtspannungen zu minimieren werden die aktiven Materialien auf dem 500µm Si-Wafer strukturiert und mit Al(Si)-Kontakten versehen. Erst nach diesen beiden Schritten wird der Si-Wafer auf einen 4" Saphir-Wafer transferiert und mittels CMP auf etwa 30µm abgedünnt.

Die ersten Demonstrator-Präparationen hatten das Ziel, den Gesamtprozess zu prüfen, ohne die stark risikobehaftete Rückseitenabdünnung. Bei der Strukturübertragung wurde dabei eine gute Qualität festgestellt. Eine Reihe von Versuchen, bei denen der spätere Wärmeeintrag durch IR-Strahlung mit einem Au-Heizer simuliert werden sollte, verlief jedoch nicht erfolgreich. Es stellte sich heraus, daß die dünne SiO₂-Schicht besonders an den überwachsenen Strukturkanten keine



Abbildung 41 zeigt eine Chipphotograhpie

Abbildung 41.: Wafer D140: Über die zentralen p-n-Übergänge wurde auf einer gedampften SiO₂-Passivierung ein Au-Heizer abgeschieden.

Die Demonstratoren mit Rückseitenabdünnung wurden in zwei Varianten präpariert: vom Wafer 152, auf dem lediglich eine n-leitende Übergitterschicht vorlag und vom Wafer 154, auf dem Schichten beiderlei Leitungstyps vorhanden waren. Bildhafte Darstellungen der Demonstratoren sind auf den nachfolgenden Abbildungen gezeigt.







Links oben: Demonstrator mit beiden Schenkeln aus n-Typ Si/Ge-Übergittern Links unten: Demonstrator mit einem Schenkel aus Al(Si) und dem zweiten Schenkel aus n-Typ Si/Ge-Übergittern Rechts oben: Probe auf Cu-Halter für Thermopilemessplatz. Die elektrische Kontakte sind mit Leitsilber ausgeführt, da Au-Bonds nicht hafteten.

Der zur Charakterisierung der Thermopile-Detektoren eingesetzte Messplatz (BMBF-Projekt FKZ 03N1050E/9) besteht im Wesentlichen aus einem Schwarzkörperstrahler, einer evakuierbaren Box mit einem 3 mm dicken infrarottransparenten BaF₂-Fenster, hinter dem die Detektoren eingebaut werden, sowie einer automatisierten Linearverschiebeeinheit, mit der der Abstand zwischen Detektor und Schwarzkörperstrahler eingestellt werden kann. Für die hier durchgeführten Messungen wurden Abstände d zwischen Schwarzkörperstrahler und Detektor stets so gewählt, dass der

Schwarzkörperstrahler in guter Näherung als Punktstrahler approximiert werden kann. Dies ist dann der Fall, wenn der Abstand \geq 10-mal dem Durchmesser der Aperturblende des Schwarzkörperstrahlers (variabel einstellbar zwischen 1" und 0,0125") ist. Die Messungen wurden unter Vakuum bei einem Druck besser 10⁻⁴ mBar durchgeführt, die Umgebungstemperatur lag bei (20 \pm 0,5)°C.



Abbildung 43.: Wafer 154: Strukturen H 0 und H+1 nach Transfer auf die Si-Wärmesenken

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit S wurde die Signalspannung U als Funktion des Abstandes r zwischen Sensor und Schwarzkörperstrahler gemessen und durch eine Funktion $U(r)=C^*(r-r_0)^{-2}$ (C=Konstante, r₀=Abstandsoffset) angepasst. Da die Sensitivität gerade als Verhältnis der gemessenen Signalspannung und der einfallenden Strahlungsleistung P(r), S = U(r)/P(r) definiert ist, kann die Sensitivität gemäß U(r-r₀)=S*P(r-r₀)=C*(r-r₀)⁻² bestimmt werden.



Abbildung 44.: Schematische Darstellung der Messanordnung

Mögliche Fehlerquellen bei dieser Messmethode sind einerseits die Absorption von Infrarotstrahlung zwischen Schwarzkörperstrahler und Detektor sowie eine Absorption von Infrarotstrahlung im BaF₂-Fenster. Berechnungen ergaben, dass aufgrund von Absorption in der Atmosphäre für Temperaturen des Schwarzkörperstrahlers im Bereich von 750-1.000 K und Abständen r von Sensor und Schwarzkörper von 10-50 cm Reduktionen der Signalspannungen um weniger als 3% zu erwarten sind. Eine Korrektur der gemessenen Sensorspannungen wurde daher nicht vorgenommen. Wegen des mit 3 mm relativ dicken BaF₂-Fensters wurde die Absorption im BaF₂-Fenster berücksichtigt und unter der Annahme einer Schwarzkörpertemperatur von 1000 K unter

6NITHERMABERICHT4251.doc, Erstelldatum 30.06.2003 16:57 Verwendung experimentell bestimmter Transmissionskurven berechnet. Für $T_{BB} = 1000$ K treffen 87 % der Schwarzkörperstrahlung hinter dem BaF₂-Fenster auf den Detektor.

In Abbhildung 45 ist die Thermopile-Messung am Chip H+1 (p-SiGe / AISi) dargestellt (Schwarzkörpertemperatur: 1000 K, Aperturblende: 1", 1 mm Schlitzblende, Vakuum). Von den beiden Arrays wurde nur eines vermessen (s. Abbildung 43 rechts). Jedes Array ist aus 10 Thermopaaren (Schenkelbreite: 50 µm, freie Schenkellänge: 500 µm, Membranbreite unter jedem Schenkel: 100 µm, Rastermaß: 175 µm) aufgebaut. Die Auswertung der gezeigten Messung erfolgt wie oben beschrieben. Da die Absorberbereiche mit 1mm Breite durchgängig auf der Rückseite des Chips aufgebracht wurden ergeben sich zwei Ansätze zur Bestimmung der Absorberfläche. Im ersten Fall wird davon ausgegangen, dass die in den 20 µm dicken Trägerbereichen absorbierte Strahlung einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Temperaturverteilung im Membranbereich hat, d.h. bereits die Si-Träger als Wärmesenke wirken. Hier ergibt sich dann die Absorberfläche einfach aus der Fläche der Membranbereiche eines Detektors (in diesem Fall: 10 X 100 µm X 1 mm = 1 mm²). Diese Annahme führt zur maximal möglichen Sensitivität von 190 µV/W des p-SiGe/AISi-Thermopiles. Im zweiten Fall wird davon ausgegangen, dass alle Membran- und Trägerbereiche in gleichem Maße beitragen. Die maximale Absorberfläche ist hier gerade gleich der Anzahl der Thermopaare multipliziert mit dem Rastermaß und der Absorberbreite (in diesem Fall: 10 X 1 mm X 175 µm = 1.75 mm²). Für den Chip H+1 ergibt dies eine minimale Sensitivität von 110 µV/W.





Gemäß den Modellrechnung sollten diese Detektoren im Idealfall freitragender Thermopaare um etwa zwei Größenordnungen höhere Sensitivitäten aufweisen. Bereits bei einer Restdicke der SiMembran von nur 400 nm reduziert sich die zu erwartende Empfindlichkeit auf Grund des thermischen Kurzschlusses um ca. einen Faktor 10.

REM-Aufnahmen an den Bruchkanten prozessierter Stücke des Wafers D154 ergaben eine Restdicke der Si-Membran von 4 µm. Stichproben an zwei anderen Bereichen aus dem selben Wafer ergaben Restdicken im Bereich von 3.5 µm bzw. 4.5 µm. Mögliche Ursachen für die zu dick ausgefallenen Membranen sind Inhomogenität beim CMP-Dünnen der Si-Wafer im Randbereich sowie ein inhomogenes Ätzverhalten über den 3" Wafer (Risse durch den Wafer nach CMP-Dünnen könnte zu inhomogener thermischer Ankopplung des Wafers an den Saphir-Träger führen. Dies hätte inhomogene Ätzraten beim RIE-Prozess zur Folge). Eine optische Inspektion der abgedünnten Bereiche im Durchlicht zeigt, dass wahrscheinlich eine Kombination der beiden oben angeführten Ursachen zutrifft: Einerseits findet man im Randbereich des Wafers deutlich unterschiedlich transparente Membranen.

In Abbildung 46 ist die Messung des Chip H0 (Schwarzkörpertemperatur: 1000 K, Aperturblende: 1", 1 mm Schlitzblende, Vakuum) dargestellt. Die Geometrien sind gleich wie beim oben angeführten Chip H+1, jedoch sind hier p- und n-Typ SiGe-Thermoschenkel, die in der Mitte mit einem 1 mm langen AlSi Kontakt verbunden sind, integriert. Man erhält daher deutlich höhere maximale (minimale) Sensitivitäten 510 (290) μV/W als beim Chip H+1.



Abbildung 46.: Die Auswertung der Messung des Chips D154 / H0 ergibt eine Empfindlichkeit von minimal 290 μ V/K (gesamte Fläche berücksichtigt) bzw. maximal 510 μ V/K (nur Membranbereiche berücksichtigt).

6NITHERMABERICHT4251.doc, Erstelldatum 30.06.2003 16:57 Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die im Laufe des Projektes erarbeiteten Technologieabläufe zu funktionsfähigen Thermopile-Detektoren führt. Hierbei wurden sämtliche Einzelschritte auf 3"-Wafern durchgeführt und optimiert. Weiterer Optimierungsbedarf besteht bei folgenden Prozessschritte:

- Chemo-mechanisches Polieren (CMP): für die hier gestellten Anforderungen sind die Toleranzen von +-1µm im zentralen Bereich der 3"-Wafer zu groß um auf 3"-Wafern eine homogene Rückseitenabdünnung mittels RIE zu gewährleisten. Eine Angabe der Waferdicken auch im Randbereich – im Idealfall ein Mapping der Dicke über den gesamten Wafer – wäre hilfreich gewesen um beim späteren Trockenätzen eine bessere Endpunktkontrolle zur Verfügung zu haben. Weiterhin sind bei nahezu allen Wafer nach dem CMP-Prozess deutliche Defekte (Risse, Ausbrüche, ..) zu erkennen.
- Rückseitenabdünnung mittels RIE: Rückseitenjustage und Photholithographie sind mit der erarbeiteten Technologie hinreichend genau durchführbar. Während des RIE-Ätzens der Membranen ist eine gute thermische Ankopplung an den Ätztische von entscheidender Bedeutung. Ein schlechter thermischer Kontakt führt zu Schichtabplatzungen auf Grund der thermischen Belastung.

Da die Rückseitenabdünnung auf Grund der oben angeführten Punkte nicht nur der letzte – sondern auch besonders risikoreicher – Prozessschritt ist, wurde beim Wafer d154 die Rückseiten mittels RIE solange abgedünnt bis erste ganz freigeätzte Thermopaare sichtbar waren – d.h. in diesen Bereichen das Si- komplett entfernt war. Dann wurde die RIE-Abdünnung gestoppt. Die nachträglich Analyse der Restdicken der Si-Membranen zeigte jedoch, dass in den für den Aufbau von Demonstratoren nutzbaren Bereichen noch ca. 4 µm anstatt nominell 400 nm Si vorhanden ist. Hierdurch kommt es zu einem thermischen Kurzschluss im aktiven Bereich was zu den im Vergleich mit den Simulationsrechnungen geringen Sensitivitäten führt.

Insgesamt kann jedoch festgehalten werden, dass die aus der Zusammenarbeit zwischen dem IPM Freiburg und dem IFW Dresden hervorgegangenen Technologieabfolgen (durchgängig auf 3"-Basis) eine komplett realisierbare Technologie darstellen und somit Thermopile-Detektoren unter Einsatz einkristalliner thermoelektrischer Übergitter auf Si-Membranen realisiert wurden.

1.6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Im vorliegenden Vorhaben "Niederdimensionale thermoelektrische Materialien auf der Basis halbleitender Silizide und Silizium/Germanium-Übergitterstrukturen" wurden physikalische und technologische Grundlagen für die Präparation von nanoskaligen Multi-Quantum-Wells für Einsatztemperaturen oberhalb Raumtemperatur erarbeitet, um die Realisierung von effizienten thermoelektrischen Funktionselementen zu ermöglichen. Auf Grund vorliegender Vorarbeiten war das Projekt auf Silizid-basierte Materialien konzipiert worden, da deren chemische und thermische Stabilität sowie deren thermoelektrische Eigenschaften es aussichtsreich erscheinen ließen, nanoskalige Schichtstapel mit verbesserter Effizienz generieren zu können. Die Kompatibilität mit der Silizium-Mikroelektronik-Technologie sowie die Hoffnung, epitaktische Silizid-Schichtstapel mit der Sputtertechnologie herstellen zu können, waren zusätzliche Argumente für die Auswahl dieser Materialklasse. Die wesentlichen Resultate zu den Silizidmaterialien, die in überwiegendem Maße an dem Schmalgap-Halbleiter ReSi_{1.75} erzielt worden sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Epitaktische ReSi_{1.75}-Schichten lassen sich sowohl mittels der reaktiven Depositionsepitaxie (RDE) als auch mittels der Magnetron-Sputter-Epitaxie (MSE) in der facing target-Anordnung (FTS) herstellen. Die Schichten können sowohl auf einkristallinen Silizium als auch auf Silicon on Sapphir (SOS) aufgewachsen werden. Aus röntgendiffraktometrischen Untersuchungen war zu entnehmen, daß auf (100) Si nur die Epitaxiebeziehung (100)ReSi_{1.75} || (100) Si mit [001] ReSi_{1.75} || < (110) > existiert, Während auf (111) Si gleichzeitig drei Epitaxiebeziehungen zu beachten sind, wobei sich diese in ihren Volumenanteilen unterscheiden.
- Die elektrischen und thermoelektrischen Transporteigenschaften weisen für die durch Sputterepitaxie erzeugten Schichten ein reproduzierbares, aber schichtdickenabhängiges Verhalten auf, das nach einem thermischen Formierungsprozeß im allgemeinen durch eine negative Thermokraft gekennzeichnet ist, die auch bis zu Temperaturen von 1100K erhalten bleibt.
- Silizid/Silizium-Bilayer-Experimente haben gezeigt, daß auf epitaktischen ReSi_{1.75} Schichten Silizium nicht aufgewachsen werden kann, weil eine offensichtlich diffusionsbedingte Silizidbildung an der Wachstumsfront ständig für das Vorhandensein von Rhenium sorgt. Damit ist Silizium als Barrierenmaterial in silizid-basierten Multilagen ungeeignet.

Wegen des offensichtlich thermodynamisch bedingten Sachverhaltes, eine ReSi_{1.75}/Si-Grenzfläche nicht stabilisieren zu können, mußte ein alternatives Materialkonzept gefunden werden, um stabile Multilagen für erhöhte Temperaturen zu realisieren. Aufgrund der bereits erfolgten Erprobung von Silizium/Germanium als effizientes Hochtemperatur-Thermoelektrikum sowie der in den letzten Jahren bekannt gewordenen theoretischen Untersuchungen zum "carrier pocket engineering" als Weiterentwicklung des MQW-Konzeptes für thermoelektrische Anwendungen erschien das System Silizium/Germanium als sehr aussichtsreich, auch als nanoskalige Multilagen gute Parameter

ausbilden zu können. Aus diesem Grunde wurde das sehr anspruchsvolle Ziel in Angriff genommen, die Heteroepitaxie für Silizium/Germanium mittels Magnetronsputtern zu realisieren und die Arbeiten bis hin zur Realisierung eines thermoelektrischen Funktionsbauelementes zu führen. Die in diesem Zusammenhang erzielten wichtigsten Ergebnisse sind wie folgt zusammenzufassen:

- Es konnte erstmals gezeigt werden, daß mittels Magnetron-Sputterepitaxie nanoskalige einkristalline Schichtstapel auf Si/Ge-Basis hergestellt werden können. Desweiteren wurde nachgewiesen, daß der simultane Betrieb von Magnetronsputterquellen und Effusionszellen möglich ist, womit der Weg für die gezielte Dotierung von gesputterten epitaktischen Multilagen aufgezeigt wurde.
- Es gelang, symmetrisch verspannte (111) orientierte Supergitter mit Perioden von L≤7nm herzustellen. Für Perioden L≥7nm wurde abweichend von den Resultaten an Si(100)-basierten Übergittern ein Zusammenbruch der Schichtstruktur und Legierungsbildung beobachtet.
- Die Qualität der Bufferschichten wurde als Schlüsselparameter für die Perfektion identifiziert. Als geeignetes Kriterium zur Beurteilung der strukturellen Qualität der Bufferschichten bzw. auch der Übergitter erwies sich die Halbwertsbreite der Orientierungsverteilung der Röntgenreflexe. Niedrigtemperaturbuffer zeigten im Vergleich zu Gradientenbuffern und teilrelaxierten bufferschichten die niedrigsten und damit die besten Werte. Da Niedrigtemperaturbuffer gleichzeitig kleinere Schichtdicken aufweisen als die konventionellen Gradientenbuffer, sind sie zur Präparation für thermoelektrische Anwendungen besser geeignet.
- Die elektrischen und thermoelektrischen Transporteigenschaften von symmetrisch verspannten Übergittern zeigen mit spezifischen Widerständen von (1.5...10)mΩcm und Seebeckkoeffizienten von (200...350)µV/K erwartungsgemäß gute Werte, deren Beeinflussung durch Buffer und Substrat jedoch noch weiterer Aufklärung bedarf.
- Für Übergitter mit Perioden von L≈ 4nm werden sehr kleine ctoss plane-Wärmeleitfähigkeiten gefunden zwischen 3.5 und 2.5W/mK gefunden, was deutlich unterhalb der von Si(100)-Übergittern bekannten Werten liegt. Für kleine Periodenwerte findet man abnehmende Wärmeleitung mit zunehmender Periode, was offenbar mit der Relation zwischen freier Weglänge der Phononen und der Periode in Zusammenhang steht.
- Es konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, Thermoelemente mit Übergitterstrukturen mittels mikromechanischer Verfahren auf Si-Membranen zu präparieren. Es wurden Thermopilestrukturen, bei denen ein Schenkel aus einem Übergitterstapel bestand präpariert und deren Sensitivität gemessen. Damit wurde technologisch der Weg aufgezeigt, wie man Übergitterstrukturen präparieren muß, um deren substrat-bereinigten Kennwerte zu bestimmen. Die bisher gefundenen Sensitivitäten von ca. 0.5V/W zeigen noch deutlichen Optimierungsbedarf an, der insbesondere bei der Rückseitenabdünnung der Wafer zu realisieren ist.

2. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertung der Ergebnisse

Die während der Projektlaufzeit erzielten Ergebnisse sind von wissenschaftlichen und technologischem Interesse. Verwertungsmöglichkeiten bestehen insbesondere in der mikroelektronischen Industrie. Im Einzelnen sind die Resultate für die Silizidmaterialien und die Si/Ge-Übergitter getrennt zu bewerten:

 Rheniumsilizid. Es konnte gezeigt werden, daß ReSi_{1.75} als epitaktische Schicht sowohl mittels MBE als mittels MSE hergestellt werden kann. Die elektrischen und thermoelektrischen Transportparameter stabilisieren bei diesen Schichten nach einer Wärmebehandlung und können dann bis zu Einsatztemperaturen von 1100K als sehr stabil angesehen werden. Damit ist es möglich ReSi_{1.75} – Schichten als Einzelschichten für hohe Arbeitstemperaturen einzusetzen.

ReSi_{1.75} / Si –Stapel erwiesen sich als nicht realisierbar, da Diffusionsprozesse an der Wachstumsfront eine ständige Silizidformierung verursachen. Dieser Sachverhalt ist von starken technologischen Interesse, da er vermittelt, daß Silizid/Silizium-Grenzflächen keine stabilen Schichtkomponenten darstellen und nicht in Bauelementekonzepte einbezogen werden sollten.

 Silizium/Germanium-Stapel. Es wurde erstmals nachgewiesen, daß auf Si(111) heteroepitaktsche Si/Ge-Stapel erzeugt werden können. Dieser Sachverhalt ist für fortgeschrittene Schaltkreistechnologien von Bedeutung, in den mit Silizium-Germanium als Legierungshalbleiter gearbeitet wird. Im Bereich des polymorphen Wachstums bis zu Perioden von L<7nm ergeben sich günstige technologische Variationsmöglichkeiten, die es erlauben sollten, Silizium/Germanium-Legierungsmaterial durch Übergitter zu ersetzen, um damit Eigenschaftsverbesserungen zu erzielen.

3. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während des Bearbeitungszeitraumes gab es innerhalb der thermoelektrischen community viele Bemühungen, um auf dem Gebiet der Si/Ge- Systeme voran zu kommen. Die Aktivitäten zielen in drei Richtungen: (i) Verbesserung des allgemeinen Leistungsniveaus von Silizium/Germanium als massives polykristallines Legierungsmaterial, (ii) Verifizierung des theoretischen Konzeptes des "carrier pocket engineering" zur Schaffung von Hoch-Z×T-Materilalien und (iii) Schaffung von miniaturisierten Festkörperkühlern für den Einsatz der Chip-Direktkühlung.

Auf allen drei Gebieten hat es während der Projektlaufzeit Fortschritte vorn allen bei den sehr intensiv arbeitenden US-amerikanischen und japanischen Gruppen gegeben, wie dies im Einführungsteil dieses Berichtes dargelegt wurde. Es kann erwartet werden, daß unter Benutzung von mikroelektronischen Technologien in den nächsten Jahren erste thermoelektrische Nischenprodukte entstehen werden, wie dies z.B. die Entwicklung eines integrierten Thermogenerators im µW-Bereich bei Infineon München zeigt.

4. Liste der erfolgten und geplanten Veröffentlichungen und Patente

- 1. A.T. Burkov, A. Heinrich, C. Gladun, W. Pitschke, and J. Schumann, "Effect of interphase boundaries on resistivity and thermopower of nanocrystalline Re-Si thin film composites", Phys. Rev. **B58**, 9644 (1998).
- 2. A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, V.E. Borisenko, H. Lange, and A. Heinrich, "Electronic properties of semiconducting rhenium silicide", Europhys. Lett., **46**, 376 (1999).
- C.A. Kleint, A. Heinrich, H. Grießmann, D. Hofman, H. Vinzelberg, J. Schumann, D. Schlaefer, G. Behr, and L. Ivanenko, "Thermoelectric transport properties of ReSi_{1.75} thin films", MRS Symp. Proc: Thermoelectric Materials 1998 - The Next Generation Materials for Small Scale Refrigeration and Power Generation Applications, Eds.: T.M. Tritt, H.B. Lyon, J.G. Mahan, M.G. Kanatzidis, Vol. **545**, (165) 1999.
- A. Heinrich, C.A. Kleint, H. Grießmann, G. Behr, L. Ivanenko, V. Shaposhnikov, and J. Schumann, "Thermoelectric Properties of Rhenium Disilicide", Proc. 18th International. Conference on Thermoelectrics 1999, Aug. 29-Sep. 2, 1999, Baltimore, MD USA, IEEE Catalog No. 99TH8407, pp. 161-164.
- 5. D. Hofman, C.A. Kleint, J. Thomas, K. Wetzig, "Investigation of thermoelectric silicide thin films by means of analytical transmission electron microscopy" Ultramicroscopy **81**, 271 (2000).
- D. Hofman, C.A. Kleint, J. Thomas and K. Wetzig: "Nanostructure of epitaxial ReSi_{1.75} thin films on Si", 12th European Congress on Electron Microscopy, Brno, Czech Republik, July 9-14, 2000, in Proc. Vol. II, Physical Science (2000), p. 297-298.
- 7. C. A. Kleint, A. Heinrich, T. Mühl., J. Schumann, M. Hecker, Structural properties of strain symmetrized Silicon/Germanium(111) Superlattices, 2000 Spring Meeting of MRS April 24-28, 2000, San Francisco, California, MRS-Proceedings Vol. **626**, Z8.13 (2000).
- 8. C.A. Kleint, S. Chakraborty, M. Falke, S. Teichert, J. Schumann, A. Boulouz, and A. Heinrich: "Strain Symmetrized Silicon / Germanium (111) Superlattices: Structural and Thermoelectric Transport Properties", to be published in Proc. 19th International Conference on Thermoelectrics, August 21-24, 2000, Cardiff (UK), BABROW Press Wales, (2000) p. 241.
- 9. J. Schumann, A. Boulouz, A. Heinrich, S. Chakraborty, C. A. Kleint, W. Pitschke: "Preparation and characterization of skutterudite CoSb₃ thin films", to be published in Proc. 19th International Conference on Thermoelectrics, August 21-24, 2000, Cardiff (UK), BABROW Press Wales, (2000) p. 246.
- D. Hofman, C. Kleint, J. Thomas, K. Wetzig, "Nanostructure of epitaxial ReSi1.75 thin films on Si", Proc. 12th European Congress on Electron Microscopy, Brno, Czech Republic, Vol. II Physical Science, 297 (2000).
- 11. W. Pitschke, D. Hofman, A.T. Burkov, J. Schumann, and A. Heinrich, "Formation of nanocrystalline Re-Si thin film composites" Materials Science Forum, Part 2, **378-381**, 352 (2001).
- W. Pitschke, D. Hofman, J. Schumann, C.A. Kleint, and A. Heinrich, "Structure of nanocrystalline Re-Si film composites and their unusual thermoelectric properties", J. Appl. Phys., 89, 3229 (2001).
- 13. A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, and K. Yagasaki, "Experimental setup für thermopower and resistivity measurements at 100-1300K", Meas. Sci. Technol., **12**, 264 (2001).
- 14. A. Heinrich, H. Vinzelberg, C. Metz, and J. Schumann, "Electrical and magnetoconductivity of binary Fe-doped *a*-Re_xSi_{1-x} thin films near the metal-insulator transition", Phys. Rev. **B67**, 035302 (2003).

5. Literaturzitate

- [1] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. **B 47** (1993) 12727.
- [2] L.D. Hicks et al., Phys. Rev. **B 53** (1996) R10493-R10496.
- [3] D.A. Broido et al., Phys. Rev. **B 51** (1995) 13797-13800.
- [4] T.C. Harman et al., J. Electr. Mater., **25** (1996) 1121-1127.
- [5] T.C. Harman et al., 16th International Conference on Thermoelectrics Dresden (Germany) 1997, IEEE Catalog No. 97TH8291, pp. 416-423.
- [6] X. Sun et al., 17th International Conference on Thermoelectrics Nagoya (Japan) 1998, IEEE Catalog No. 99TH8407, pp. 652-655.
- [7] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, X. Sun, and T.C. Harman, Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics 1996, Pasadena , CA (USA), IEEE Catalog N^o 96TH8169, p.450-453.
- [8] N.B. Elsner, S. Ghamaty, J.H. Norman, J.C. Farmer, R.J. Foreman, L.J. Summers, M.L. Olsen, P.E. Thompson, and K. Wang, AIP Conference Proceedings **316**, (1995) 328.
- [9] A. Yamamoto and T. Ohta, Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics 1996, Pasadena , CA (USA), IEEE Catalog N^o 96TH8169, p.464-468.
- [10] A. Heinrich, H: Vinzelberg, C. Metz, and J. Schumann, Phys. Rev. B 67, 035301 (2003).
- [11] A.T. Burkov, C. Gladun, A. Heinrich, W. Pitschke, J. Schumann, J. Non-Crystalline Solids, **205-207**, 737-741 (1996).
- [12] J. Thomas, J. Schumann, W. Pitschke, Fresensius J. Anal. Chem. 358, 325-528(1997).
- [13] V.S. Neshpor and G.V. Samsonov, Fiz. Met. Metalloved., **11** (1961) 638.
- [14] C, Krontiras, L. Groenberg, I. Suni, F. d'Heurle, J. Tersoff, I. Engstroem, B. Karlsson, and C. Petersson, Thin Solid Films <u>161</u> (1988) 197.
- [15] A. Filonov, D. Migas, V. Shaposhnikov, N. Dorozkhin, V. Borisenko, H. Lange, and A. Heinrich, Europhys. Letters, <u>46</u> (1999) 376.
- [16] T.C. Harman " Characteruzation of p-type PbEuTe/PbTe-MQW structures with high thermoelectric figure of meri in the PbTe quantum well", *Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics,* Dresden(Germany) August 1997, pp. 416-423.
- [17] J.C. Farmer, T.W. Barbee, G.C. Chaplin, R.J. Foreman, L.J. Summers, M.S. Dresselhaus, and L.D. Hicks, Sputterdeposition of multilayer thermoelectric films", *Proc. 13th Int. Conf. on Thermoelectrics*, Kansas City (MO, USA) 199, AIP Conference Proceedings 316, pp. 217-225.
- [18] N.B. Elsner, S. Ghamaty, J.H. Norman, J,C. Farmer, R.J, Foreman, L.J. Summers, M.L. Olsen, P.E. Thompson, and K.Wang, "Thermoelectric performance of Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si heterostructures synthesized by MBE and sputtering", *Proc.* 13th Int. Conf. on Thermoelectrics, Kansas City (MO, USA) 1994 AIP Conference Proceedings 316, pp. 328-333.
- [19] A. Yamamoto, T. Ohta, Thermoelectric figure of merit of Si-ge multilayered thin films", *Proc.* 15th Int. Conf. on Thermoelectrics, Pasadena (CA, USA) 1996, IEEE Catalogue No. 96th8169, pp. 464-468.
- [20] A. Yamamoto, H. Kato, S. Kuwasiro, M. Takimoto, T. Ohta, K. Miki, K. Sakamoto, T. Matsui, and K. Kamisako, "Thermoelectric properties of multilayered p-type SiGe thin films", *Proc.* 16th *Int. Conf. on Thermoelectrics,* Dresden (Germany) 1997, IEEE Catalogue No. 97th8291, pp. 434-437.
- [21] S. Ghamaty, and N. Elsner, "Thermal and electrical Properties of Si/Si_{0.8}Ge_{0.2} and B₄C/B₉C films", *Proc.* 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nagoya (Japan) 1998, IEEE Catalogue No. 98th8365, pp. 206-209.
- [22] T. Koga, X. Sun, S.B. Cronin, and M.S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. **75**, 2438-2440 (1999).
- [23] T. Koga, X. Sun, S.B. Cronin, and M.S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 73, 2950 (1998).
- [24] S.-M. Lee, D.G. Cahill, and R. Vekatasubramanian, Appl. Phys. Lett. 70, 2957-2959 (1997).
- [25] C.A. Kleint, A. Heinrich, T. Muehl, J. Schumann, M. Hecker, MRS Symposium Proceedings 626, Z8.13.1 (2000).
- [26] R. Paul, Halbleiterphysik, VEB Verlag der Technik Berlin , 1974, S. 256.
- [27] T. Borca-Tasciuc, W. Liu, J.L. Liu, T. Zeng, D.W. Song, C.D. Moore, G. Chen, K.L. Wang, M.S. Goorsky, T. Radetic, R. Gronsky, T. Koga, and M. S. Dresselhaus, Superlattices and Microstructures 28, 199 (2000).
- [28] G. Chen, Phys. Rev B 57, 14958 (1998).
- [29] M.V. Simkin and G.D. Mahan, Phys. Rev. Lett. 84, 927 (2000).