



Institut für  
Festkörper- und  
Werkstofforschung  
Dresden

## **Abschlußbericht**

zum Thema

# **Materialentwicklung für thermoelektrische Dünnschichtsysteme auf der Basis von Silizid- und Skutteruditverbindungen**

Projektlaufzeit 01.10.1999 bis 30.09.2002

Förderkennzeichen 03N 1050 F/1

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden

Abteilung  
Dünnschichtsysteme und Nanostrukturen

Projektleiter  
J. Schumann

März 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. Thermoelektrische Funktionsschichten und Thermopilestrukturen auf Silizidbasis
    - 1.1.1. Schicht- und Thermopilepräparation
    - 1.1.2. Eisensilizidschichten
    - 1.1.3. Mangansilizidschichten
    - 1.1.4. Silizidische Thermopilestrukturen
  - 1.2.  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ -Einkristalle
  - 1.3. Überführung der Technologie zum Industriepartner
  - 1.4. Skutteruditschichten
  - 1.5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen
2. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertung der Ergebnisse
3. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen
4. Liste der Veröffentlichungen und Patente
5. Literaturzitate

# I. Allgemeiner Teil

## 1. Aufgabenstellung des Vorhabens

Auf der Grundlage einer Analyse des Standes der Technik auf dem Gebiet thermoelektrischer Dünnschichtmaterialien, der durch eine relativ geringe Material-Effizienz, durch zu niedrige Einsatztemperaturen sowie durch zum Teil fehlende Kompatibilität mit etablierten Massentechnologien wie z. B. mit der CMOS-Technik gekennzeichnet ist, war das Verbundvorhaben in die folgenden Teilkomplexe strukturiert worden:

- Optimierung der etablierten Dünnschicht-Thermoelektrika auf der Basis von  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , und  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  für den Einsatz in thermoelektrischen Sensoren und Klein-Leistungsgeneratoren
- Entwicklung von Silizidschichten für thermoelektrische Bauelemente für den Einsatztemperaturbereich 100°C bis 500°C
- Entwicklung alternativer thermoelektrischer Dünnschichten mit erhöhter Effizienz und erweitertem Einsatztemperaturgebiet auf der Basis von PbTe und Skutteruditen.
- Entwicklung der technologischen Grundlagen für die Fertigung von thermoelektrischen Bauelementen unter Einbeziehung eingeführter Dünnschicht-technologien und der CMOS-Technik.

Die Schwerpunkte des IFW-Teilvorhabens innerhalb des Verbundes wurden in Absprache mit den Verbundpartnern auf die folgenden Gebieten gelegt:

- Optimierung von Silizidschichten unter besonderer Berücksichtigung von deren Einsatz in applikationsnahen Sensorstrukturen
- Entwicklung einer Technologie zur Abscheidung von Skutteruditschichten auf CoSb-Basis
- thermoelektrische Charakterisierung von Schichtwerkstoffen aus den Versuchsprogrammen der Verbundpartner.

Für die Schichtabscheidung wurde beim Antragsteller die Magnetronsputtertechnologie eingesetzt, um eine problemlose Umsetzung der Ergebnisse in produktproduzierenden Unternehmen zu sichern. Durch eine möglichst tiefgründige Aufklärung der Korrelationskette Darstellung-Struktur-Eigenschaften sollte für die ausgewählten Schichtwerkstoffe ein vollständiges Eigenschaftsbild erarbeitet werden, das eine zuverlässige Bewertung des Anwendungspotentiales zulässt.

## 2. Voraussetzungen für die Vorhabensdurchführung

Die Arbeitsgruppe „Thermoelektrik“ beschäftigt sich seit einigen Jahren mit Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung von thermoelektrischen Dünnschichtmaterialien und Einkristallen. Der Schwerpunkt der bisherigen Arbeiten lag dabei im Aufbau und der Erprobung aller erforderlichen Techniken und Verfahren zur Darstellung thermoelektrischer Dünnschichten sowie der Aufklärung deren elektrischer und thermoelektrischer Transporteigenschaften sowie der gezielten Beeinflussung durch Dotierung, Darstellungsbedingungen und Wärmebehandlung. Die untersuchten Materialklassen waren traditionsgemäß halbleitende Silizide, zu denen schon seit längerer Zeit in der Gruppe ein großes Erfahrungspotential besteht. Daneben wurden aber auch neuartige Verbindungen und Schichtsysteme in die Studien einbezogen, um Wege für das Gebiet  $Z \cdot T > 1$  zu erschließen. Die bislang durchgeführten Vorhaben wurden zum überwiegenden Teil durch Drittmittelprojekte der Förderträger DFG, Heraeus-Stiftung, BMBF und AiF finanziert. Im Zusammenhang damit war die Ausrichtung der Arbeiten dabei sowohl grundlagen- als auch applikationsorientiert.

Aufgrund der umfassenden Vorarbeiten verfügte die Arbeitsgruppe zu Beginn der Projektarbeit über alle apparativen Voraussetzungen zur applikationsnahen Schichtdarstellung, zur Präparation von strukturierten Mehrlagenschichten unter Reinraumbedingungen und zur komplexen elektrischen und thermoelektrischen Charakterisierung der Materialien. Die funktionelle Charakterisierung der Schichten umfasste dabei vorrangig die Bestimmung der Größen des Seebeck-Koeffizienten, der Wärmeleitfähigkeit und des elektrischen Widerstandes in einem breiten Temperaturbereich zwischen 100K und 1200K.

Für die Arbeiten zur Züchtung von Kristallen sowie zur analytischen und strukturellen Charakterisierung der untersuchten Materialien bestehen stabile institutsinterne Kooperationsbeziehungen, im Rahmen derer die Projektbearbeiter und die Mitarbeiter der entsprechenden Fachabteilungen auf einen großen Fundus gemeinsam gesammelter Erfahrungen zurückgreifen können.

Die für die Schichtdeponierung mittels Sputtertechnik erforderlichen Targets wurden sowohl von institutsinternen als auch externer Kooperationspartnern entwickelt und bereitgestellt.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Arbeitsplan des abgeschlossenen Projektes beinhaltete folgende Säulen:

- (i) Die applikationsnahe Realisierung von silizidischen Thermopilestrukturen
- (ii) Technologische Vorbereitung der Produktentwicklung beim Projektpartner
- (iii) Technologieentwicklung und komplexe Charakterisierung von Skutteruditschichten
- (iv) Materialcharakterisierung an Schichtsystemen der Vertragspartner.

Zu (i): In Fortführung der umfangreichen Vorarbeiten auf dem Gebiet der halbleitenden Silizide wurde das  $\beta$ -FeSi<sub>2+x</sub> und das MnSi<sub>1.76</sub> für die Realisierung von silizidischen Thermopilestrukturen ausgewählt. Zunächst wurden mit Hilfe von Co- und Cr-dotierten  $\beta$ -FeSi<sub>2+x</sub>-Schichten n-/p-Schenkel-Kombinationen präpariert und deren Eignung als Thermopilestrukturen untersucht. Desweiteren wurde durch Präparation eines Co-dotierten ternären Targets die Depositionstechnologie deutlich vereinfacht und gleichzeitig die Beschichtungshomogenität verbessert. Durch Einbeziehung eines zweiten p-Schenkelmaterials (MnSi<sub>1.76</sub>) wurde ein weiterer Freiheitsgrad für die Beeinflussung der Thermopile-Kennlinien gewonnen und darüberhinaus die technologische Variabilität erhöht. Messungen zur Langzeitstabilität bei erhöhten Auslagerungstemperaturen ergänzten die Applikationsuntersuchungen.

Einkristalluntersuchungen an reinen und dotierten Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> erweiterten den Kenntnisstand auf dem Gebiet der halbleitenden Silizide. Magnetische Untersuchungen an  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>-Kristallen vervollständigten das Bild der Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen. Diese Aktivitäten liefen außerhalb des personellen und finanziellen Programmes des Projektes, haben aber unmittelbare inhaltliche Berührungspunkte, sodaß sie in diesen Abschlußbericht mit aufgenommen wurden sind.

Zu (ii) :Die gewerblichen Projektpartner innerhalb des Verbundes benötigen zur Aufnahme der Produktentwicklung zunächst die Targetmaterialien, die für die Realisierung eines thermoelektrischen Bauelementes erforderlich sind. Da es sich hierbei um Spezialmaterialien handelt, die kommerziell nicht erhältlich sind, wurden für dotiertes Eisensilizium und Mangansilizium während der Projektlaufzeit gemeinsam mit internen und externen Partnern für den Anwender geeignet konfektionierte Targets mittels schmelz- und pulvermetallurgischer Technologien erstellt und an den zukünftigen Anwender übergeben.

Zu (iii): Skutterudit-Verbindungen sind eine der möglichen Materialklassen, welche die Umsetzung des Konzeptes der Minimierung der thermischen Leitfähigkeit gestatten. Die von zahlreichen Gruppen untersuchte Modellsubstanz CoSb<sub>3</sub> bietet auf Grund ihrer

Eigenschaften gute Voraussetzungen. Es besitzt eine große Einheitszelle, deren Gitteratome schwere Atome sind und sich in ihrer Elektronegativität nur schwach unterscheiden. Es hat hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten. Aufgrund der kovalenten Bindungsstruktur mit niedrigen Koordinationszahlen können in den großen Gitterhohlräumen von  $\text{CoSb}_3$  Fremdatome eingebaut werden, die keine feste Gitterposition einnehmen, sondern, sondern durch einen atomic displacement parameter (ADP) charakterisiert werden können. Derartig leicht bewegliche („klappernde“) Atome in einer Gitterstruktur erniedrigen als Phononenstreuer in effektiver Weise die thermische Leitfähigkeit. Dieses Verhalten wurde von Skutteruditverbindungen konnte mehrfach und reproduzierbar an massivem Material, das durch unterschiedliche metallurgische Technologien hergestellt wurde, nachgewiesen werden. Die Bemühungen auf dem Gebiet von Schichten sind bislang spärlich und betreffen Einzelarbeiten zur Technik der modulierten elementaren Reaktanten [6], der Ionenstrahldeposition [7] und der gepulsten Laserablation [8]. Die Darstellung von Schichten mit der applikationsnahen Technologie des Magnetronspüterns ist bislang nicht bekannt und würde die Einführung dieser Schichten deutlich erleichtern. Im Zusammenhang damit begannen die Arbeiten im abgeschlossenen Projekt zunächst mit der Targetbereitstellung, setzten sich mit systematischen Untersuchungen zur Schichtabscheidung fort, die permanent durch eine komplexe Eigenschaftscharakterisierung begleitet wurden. Im Ergebnis der Projektstätigkeit ist ein relativ vollständiges Eigenschaftsbild der Schichten entstanden, das eine Bewertung deren Einsatzmöglichkeiten zulässt.

Zu (iv): Dank der vielfältigen Meßmöglichkeiten innerhalb der IFW-Gruppe, insbesondere hinsichtlich der thermoelektrischen Transportparameter bei erhöhten Temperaturen konnten Messungen von Thermokraft und Widerstand von  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ -Schichten durchgeführt werden, die für die Produktentwicklung beim Projektpartner D.T.S GmbH Halle wesentliche Informationen lieferten.

Desweiteren wurde der  $3\omega$ -Meßplatz zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Dünnschichtproben genutzt, um an Isolatorschichten ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), die bei der Robert-Bosch-GmbH Stuttgart als funktionelle Komponenten in einem thermoelektrischen Strahlungssensor eingesetzt werden, die thermische Leitfähigkeit zu bestimmen.

#### 4. Nutzbarer wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Anstrengungen zur Entwicklung thermoelektrischer Dünnschichtmaterialien mit möglichst hoher Effizienz für sensorische und generatorische Applikationen halten unvermindert an. In jüngster Vergangenheit werden dabei zwei grundsätzlich verschiedene Wege beschritten: (i) zum einen wird durch den Einsatz der etablierten mikroelektronischen Technologien zur Deposition und Strukturierung von Schichten versucht, die klassischen thermoelektrischen Materialien  $((\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3, \text{Si-Ge})$  mit dem gegenwärtig erreichten Effizienzniveau durch Massenfertigung in kostengünstiger Weise für thermoelektrische Bauelemente zu Einsatz zu bringen [1], (ii) zum anderen werden alternative Wege beschritten, die ausdrücklich auf eine Effizienzsteigerung über die  $Z \cdot T > 1$ -Schwelle abzielen, indem versucht wird, die nunmehr auch seit einigen Jahren bekannten theoretischen Konzepte der Optimierung der thermoelektrischen Transportparameter zu verifizieren. Es handelt sich dabei im weitesten Sinne um die Realisierung von sowohl multi-quantum-well- und Multilagenanordnungen als auch von gefüllten Käfigmolekül-Materialien [2,3].

Neben dem erläuterten Effizienzproblem besteht bei thermoelektrischen Dünnschichten auch ein erhebliches Defizit hinsichtlich der erreichten Einsatztemperaturen. Es kann festgestellt werden, daß die bislang maßgeblich eingesetzten Materialien für den Raumtemperaturbereich entwickelt wurden sind. Für die Ausnutzung großer Temperaturgradienten oberhalb Raumtemperatur liegen somit keine brauchbaren Lösungen vor, was allerdings nicht nur durch die unzureichende Temperaturverträglichkeit der thermoelektrisch aktiven Komponenten bedingt ist, sondern auch durch die derzeitig verfügbare Kontaktierungs- und Verbindungstechnologie. Auf diesem Hintergrund wurde das

im vorliegenden Bericht dargestellte Vorhaben konzipiert und versucht, den neuesten internationalen Stand kontinuierlich in die Arbeiten einfließen zu lassen.

Ein besonderer Impuls ging vom Symposium der Japanischen Gesellschaft für Angewandte Physik 1999 in Chiba (Japan) aus, das unter dem Thema „Silizidische Halbleiter als ökologisch-verträgliche Materialien für die Optoelektronik- und Energie-Forschung der nächsten Generation“ stand [4]. Mit über 20 Beiträgen zu  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> vermittelte dieses Symposium einen breitgefächerten Überblick zum Kenntnisstand zu diesem Halbleitermaterial, das für optoelektronische, photovoltaische und thermoelektrische Applikationen zukünftig mit hoher Wahrscheinlichkeit Bedeutung erlangen wird.

Die Zielstellung des Projektes silizidische Thermopilestrukturen für den Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur zu realisieren, die sich durch eine hohe Stabilität unter rauen Umweltbedingungen auszeichnen, ist im Sinne des dargestellten internationalen Standes folgerichtig und entspricht einem zukünftigen Produktbedarf in der thermischen Sensorik.

Die zweite Säule des vorliegenden Projektes stützt sich auf das Konzept der „Phonon-Glas / Elektronen-Kristall“ – Materialien, die von Slack [5] eingeführt worden sind. Diese Materialien sollten über die elektronischen Eigenschaften von guten Halbleiterkristallen verfügen, bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften aber ein Verhalten wie amorphe Materialien aufweisen. Eine der Verbindungsklassen, welche eine derartige Kombination ermöglichen, sind die Skutterudite. An massiven Materialien konnten bei relativ hohen Temperaturen ein Effizienzniveau  $Z \cdot T > 1$  nachgewiesen werden. Für dünne Schichten steht dieser Nachweis noch aus, wird aber von einer Reihe von Gruppen angestrebt. Damit ist diese zweite Materialsäule des vorliegenden Vorhabens in den internationalen Trend eingebunden und gewährleistet so ein wissenschaftliches Arbeitsergebnis von hoher Aktualität.

Während der Projektlaufzeit wurden die Internationalen Tagungen zur Thermoelektrik (ICT 2000 Cardiff, Großbritannien) wie auch die Europäischen Thermoelektrikworkshops (ETS 2001 Freiburg i.B., Deutschland; ETS 2002 Pamplona, Spanien) sowohl als Gremien zur Vorstellung der eigenen Arbeiten als auch als Konsultations- und Informationsveranstaltungen zum neuesten Stand und zu den zu erwartenden Richtungen genutzt. Damit war für die Projektarbeit der ständige Kontakt mit der internationalen Thermoelektrik-Community gewährleistet, was eine permanente Orientierung der Arbeiten am internationalen Niveau sicherstellte.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben den im Rahmen der Projekttreffen gepflegten Arbeitskontakte mit den Verbundpartner TFT Siegert GmbH Hermsdorf, D.T.S. GmbH Halle, Robert-Bosch-GmbH Stuttgart, Laser Components GmbH Olching, FhG IPM Freiburg unterhielt die IFW-Arbeitsgruppe eine Reihe weiterer für die Projektbearbeitung außerordentlich wichtiger Kooperationsbeziehungen:

- FhG Institut für Angewandte Materialforschung Bremen, Außenstelle Dresden: *Entwicklung und Fertigung pulvermetallischer Targets*
- Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik an der Technischen Universität Dresden: *LPCVD-Schichten für die Präparation von Wärmeleitungs-Meßproben*
- Staatliche Weissrussische Universität Minsk: *Transportcharakterisierung und theoretische Interpretation von silizidischen Einkristallen*
- Hahn-Meitner-Institut Berlin, Abteilung Photovoltaik: *Optische Messungen an halbleitenden Siliziden*
- Technische Universität Chemnitz, Fakultät Physik: *Proben- und Informationsaustausch zur Abscheidung und Charakterisierung von Siliziden*

### III. Berichtsteil

#### 1. Darstellung der wesentlichen Ergebnisse

##### 1.1. Thermoelektrische Funktionsschichten und Thermopilestrukturen auf Silizidbasis

Die Herstellung und Untersuchung von halbleitenden Silizidschichten ist innerhalb der internationalen thermoelektrischen Community ein etabliertes Arbeitsgebiet, wobei allgemeines Einverständnis darüber herrscht, daß die Effizienzwerte  $Z \cdot T$  deutlich unter 1 bleiben werden. Attraktiv sind diese Materialien dadurch, daß sie dank bekannter und relativ überschaubarer Phasendiagramme verhältnismäßig einfach abgeschieden werden können und dabei stabile Verbindungen bilden. Neben ihrer Umweltverträglichkeit wird insbesondere von japanischen Kollegen auch auf eine kosten- und ressourcenschonende Herstellungstechnologie verwiesen. Prioritär wird das halbleitende Eisendisilizid untersucht, wobei auch vereinzelte Arbeiten zu weiteren Silizidverbindungen zu finden sind. Für die gegenwärtige Zeit ist festzustellen, daß mit unterschiedlichen Dünnschicht-Techniken Bemühungen unternommen werden, Schichten mit definierten Eigenschaften zu erhalten. Die einschlägigen Verfahren sind gemeinsam mit dem erreichten Entwicklungsstand und den wichtigsten Resultaten in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß mit verschiedenen Dünnschichtverfahren versucht wird Schichten darzustellen. Dabei ist auffällig, daß bei zahlreichen Gruppen gegenwärtig bislang Wachstum und Strukturaufklärung im Zentrum der Untersuchungen steht. Angaben zu den elektrischen und thermoelektrischen Transportparametern findet man nur bei wenigen Autoren. Das erreichte Parameterniveau ist zudem relativ bescheiden, die gefundenen Thermokräfte liegen deutlich unterhalb  $100 \mu\text{V/K}$ , die spezifischen Widerstände liegen überwiegend oberhalb  $20 \text{ m}\Omega\text{cm}$ .

Im Lichte dieser Analyse erweist sich das im Vorfeld des Vorhabens in der IFW-Gruppe erreichte technologische Niveau als außerordentlich gut. Insbesondere ist hervorzuheben, daß es gelungen ist mit Hilfe der etablierten Magnetronsputtertechnik von Verbindungstargets im Gleichspannungsbetrieb Schichten mit attraktiven Eigenschaften herzustellen. Die erarbeitete Abscheidungsstechnologie erlaubt eine relativ problemlose Übertragung in eine Produktentwicklung. Unterstrichen werden muß auch, daß die erforderlichen Spezialtargets ebenfalls im Zuge der Vorarbeiten entwickelt worden sind und interessierten Nutzern angeboten werden können. Das erreichte Parameterniveau ist in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die in der Tabelle 2 aufgeführten Werte wurden an Schichtproben bestimmt, welche der Wärmebehandlung zur Phasenbildung unterzogen wurden waren. Zu den Abscheidebedingungen kann festgestellt werden, daß mit diesen Materialien im d.c.-Betrieb relativ gute Kondensationsraten erzielt werden können. Damit ist es möglich, in akzeptablen Prozeßzeiten ausreichend dicke Schichten im Bereich zwischen 500nm und 1000nm herzustellen. Aus der Tabelle ist weiterhin ersichtlich, daß durch Variation des Hauptkomponentenverhältnisses sowie des Datandengehaltes Einfluß auf das Eigenschaftsbild der Schichten genommen werden kann. Die Werte für den Leistungsfaktor sind stark temperaturabhängig, das Maximum erreichen sie bei ca. 850 K mit etwa  $7.5 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$ . Die Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit bedürfen der weiteren Vertiefung. Die ersten Messungen verdeutlichen den zu erwartenden Anstieg mit der Kristallisation, der im weiteren durch Einflußnahme auf die Korngröße abgeschwächt werden muß. Wie aus den TEM-Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten bekannt ist, zeigen die Schichten eine grob-kristalline Kornstruktur mit Kristallitgrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Hier ist der Ansatzpunkt für die Weitere Verbesserung des thermischen Verhaltens, indem durch geeignet gewählte Zusätze das Kornwachstum bei der Phasenbildung verlangsamt wird, um Schichten mit feinkristalliner Struktur zu erhalten.

**Tabelle 1: Zusammenstellung aktueller Aktivitäten auf dem Gebiet halbleitender Silizidschichten**

| <b>Depositionsmethode</b>           | <b>Verfahrensmerkmale</b>                                                                                                            | <b>Schichtstruktur</b>                                                                                                                                    | <b>Schichteigenschaften</b>                                                                                                                   | <b>Autoren</b>        |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Chemische Gasphasenabscheidung(CVD) | Silan- u. Ferrocen-gestütztes Hochtemperatur (1003K)-und Hochdruckverfahren (1.3kPa), Rate 1.5µm/h                                   | Inhomogenes polykristallines Wachstum mit Tendenz zur Textur                                                                                              | S(400K)≈ 20µV/K,<br>ρ(400K)≈ 20mΩcm                                                                                                           | Mukaida et al. [9]    |
| Ionenstrahl-synthese (IBS)          | Fe-Ionen Implantation in Si(100)-Oberflächen bei niedrigen Dosen, (10 <sup>-16</sup> .....10 <sup>-17</sup> Ionen/cm <sup>-2</sup> ) | Grobkörnige polykristalline Schichtstruktur (10 µm) bei multipler Implantation und Langzeitemperatur(800 °C, 8h)                                          | Kristalline Qualität mittels Ramanspektroskopie bewertet, keine elektrischen Transportdaten                                                   | Maeda et a. [10]      |
| Reaktive Depositionsepitaxie (RDE)  | Surfactant (Sb)-vermitteltes Epilayer-Wachstum unter Fe/Sb- bzw. Mn/Sb-Verdampfung bei 500 °C bzw. 600°C                             | Geordnetes Wachstum von β-FeSi <sub>2</sub> und MnSi1.7 auf Si(111) mit definierten Epitaxiebeziehungen, Ausbildung kontinuierlicher und ebener Schichten | Aufklärung der Epitaxiebeziehungen, keine Angaben zu Transporteigenschaften                                                                   | Tatsuoka et al. [11]  |
| Gepulste Laser-Ablation (PLD)       | Laserablation vom FeSi <sub>2</sub> -Target, HV-Bedingungen, Einfluß der Substrattemperatur, Si(100)-Substrate                       | Ungeordnetes Phasengemisch β-FeSi <sub>2</sub> -FeSi schon bei 20 °C, Verschwinden von FeSi bei 600 °C, oberhalb 700 °C epitaktisches Wachstum            | Mit wachsender Dicke geht das epitaktische Wachstum in Unordnung über; durch Ratenanbsenkung wird Verbesserung erwartet; keine Transportdaten | Yoshitake et al. [12] |
| Elektronenstrahl-Kodeposition (EBD) | Koverdampfung von Fe, Si, Ru bei 4*10 <sup>-5</sup> Pa, 773 K; Rate 0.5-1.0 µm/h; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Substrate          | Polykristalline Struktur mit Texturausbildung                                                                                                             | S(700K) = (60 – 80) µV/K;<br>ρ(700K)≈ (10 – 100) mΩcm                                                                                         | Tsunoda et al. [13]   |
| Isotherme Reaktionsdeposition       | Reaktion einer gesputterten Fe-Schicht in evakuierter Ampulle mit Si-Pulver bei hoher Temperatur (930 °C, 20 h)                      | Phasenbildung: ε-FeSi → β-FeSi <sub>2</sub> , Polykristalline Struktur, Korngröße im µm-Bereich                                                           | Dominierender Gehalt der β-Phase, keine Angabe zum Transport                                                                                  | Oikawa et al. [14]    |

**Tabelle 2: Beschichtungsparameter und Eigenschaften von  $\beta$ -FeSi<sub>2±x</sub>-Schichten, hergestellt nach der IFW-Technologie**

| Zusammensetzung                                         | Sputterleistung, P, W | Abscheiderate, R, nm/min | Thermospannung, S(600K), $\mu$ V/K | Widerstand, $\rho$ (600K), m $\Omega$ cm | Wärmeleitfähigkeit, $\lambda$ (300K), W/mK | Leistungsfaktor, $S^2/\rho$ (600K), $\mu$ W/cmK <sup>2</sup> |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Fe <sub>0.97</sub> Cr <sub>0.03</sub> Si <sub>2.0</sub> | 1000                  | 52                       | +250                               | 30                                       | -                                          | 2.1                                                          |
| Fe <sub>0.93</sub> Cr <sub>0.07</sub> Si <sub>2.2</sub> | 1000                  | 53                       | +200                               | 10                                       | -                                          | 4.0                                                          |
| Fe <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> Si <sub>2.2</sub> | 1000                  | 47                       | -275                               | 70                                       | -                                          | 1.1                                                          |
| Fe <sub>0.94</sub> Co <sub>0.06</sub> Si <sub>2.2</sub> | 1000                  | 44                       | -190                               | 13                                       | -                                          | 2.8                                                          |
| Fe <sub>1.0</sub> Si <sub>2.0</sub>                     | 1000                  | 35                       | +375                               | 200                                      | -                                          | 0.7                                                          |
| Fe <sub>0.96</sub> Mn <sub>0.04</sub> Si <sub>2.0</sub> | 1000                  | 50                       | +300                               | 50                                       | 4 / 11.4 <sup>*)</sup>                     | 1.8                                                          |
| Fe <sub>0.94</sub> Al <sub>0.06</sub> Si <sub>2.0</sub> | 1000                  | 50                       | +330                               | 130                                      | -                                          | 0.8                                                          |

<sup>\*)</sup> Der erste Wert bezieht sich auf den as-grown Zustand, der zweite Wert ist am wärmebehandelten Zustand gemessen.

Insgesamt kann eingeschätzt werden, daß das Parameterbild der Schichten hinreichend gut ist, um Bauelemente-Untersuchungen mit guten Erfolgsaussichten aufzunehmen. Ungeachtet der Tatsache, daß Eisendisilizidschichten durch Dotierung sowohl als n-leitendes als auch als p-leitendes Material hergestellt werden können, wurde zur Erhöhung der technologischen Sicherheit ein zweites p-Schenkel-Material (MnSi<sub>1.75</sub>) in die Untersuchungen einbezogen, um bei Kontaktierungs- und Interfaceproblemen eine werkstoffseitige Alternative zu haben. Desweiteren wurden die Projektarbeit durch Untersuchungen von Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>-Einkristallen flankiert, da dieses Silizid auf der Grundlage physikalischer Abschätzungen ebenfalls über eine gute thermoelektrische Effizienz verfügen soll [15].

#### 1.1.1. Schicht- und Thermopilepräparation

Die Herstellung der Schichten erfolgte ausschließlich unter Benutzung der Magnetronsputtertechnologie, um eine möglichst unkomplizierte Überführung der Resultate an Industriepartner zu ermöglichen.

Die Sputterschichten wurden in einer Mehrquellen-Magnetronanlage mit einem Basisdruck  $p_0 \leq 1.10^{-6}$  mbar standardmäßig bei einem Argondruck  $p(\text{Ar}) \approx 5.10^{-3}$  mbar abgeschieden. Zur Verbesserung des Restgaspegels sowie der Reduzierung wird während der Beschichtungen eine Tiefkühlfalle betrieben. Die für den Sputterprozeß notwendigen Targets von 160 mm Durchmesser wurden sowohl auf pulvermetallurgischen Wege als auch schmelzmetallurgisch hergestellt. Die nach der Sintertechnologie gefertigten Halbzeuge wiesen eine Dichte von  $\geq 95\%$  im Vergleich zum theoretischen Wert auf, was auf eine außerordentlich geringe Porösität schließen läßt. Als Ausgangsmaterial wurden Eisenpulver mit einer Reinheit von 4N und Silizium in Halbleiterreinheit eingesetzt.

Bei den der Projektarbeit vorgelagerten Untersuchungen zur Dotierung wurde im Zusammenhang mit der Forderung nach hinreichender experimenteller Flexibilität eine Mosaiktargettechnik benutzt. Dazu wurden die Dotierungsmaterialien (Mn, Al und Cr als Akzeptoren, Co und Ni als Donatoren) als zylinderförmige Segmente in Bohrungen in die Targetoberfläche eingefügt. Die dabei entstehende laterale Dotandenverteilung in den Schichten wurde analytisch charakterisiert und bei der Auswertung der Messungen in entsprechender Weise berücksichtigt. Um die zukünftige industrielle Nutzung der Silizidabscheidung zu erleichtern wurde im Rahmen dieses Vorhabens eine ternäres Target

mit Co als Dotanden entwickelt und erprobt. Derartige Targets bieten neben einer besseren Handhabbarkeit als Moaiktargts den zusätzlichen Vorteil einer sehr homogenen Dotandenverteilung in den Schichten.

Die Untersuchungen zu den  $\text{MnSi}_{1.76}$ -Schichten wurden mit schmelzmetallurgisch gefertigten Targets ausgeführt. Ungeachtet des komplizierten Erstarrungsprozesses im System Mn-Si, konnten dennoch handhabbare Targets erhalten werden, wenngleich die Rißentstehung nie vollständig unterdrückt werden konnte.

Entsprechend der allgemein üblichen Strategie der Schichtherstellung für elektronische Applikationen – der Abscheidung der Schichten Raumtemperatur mit nachfolgender Wärmebehandlung zur Eigenschaftseinstellung und Optimierung - erfolgte die Deposition der Schichten vornehmlich bei Raumtemperatur, was den gleichzeitigen Vorteil hat, daß zur Erzeugung der Meß- und Thermopilestrukturen die photolithografische lift-off Technik eingesetzt werden kann. Die Herstellung der Thermopilestrukturen besteht in mindestens einem Zweistufenprozeß, in dem zwei unterschiedlich leitfähige Materialien als n- und p-Schenkel abgeschieden und strukturiert werden müssen. Im vorliegenden Projekt wurde bewußt auf eine Interfaceaktivierung an den n/p-Übergangsstellen verzichtet. Da die Schichten bei Raumtemperatur abgeschieden werden und bei der anschließenden gleichzeitigen Phasenbildungstemperatur einer relativ hohen Temperatur ausgesetzt werden, bestehen gute Aussichten, dass eventuelle Interfacekontaminationen an den gebildeten Phasen- und Korngrenzen neutralisierend gebunden werden.

### 1.1.2. Eisensilizidschichten

Mit dem Ziel Co-dotierte  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schichten in effektiver Weise von einem Verbindungstarget beim Verbundpartner Siegert TFT GmbH Hermsdorf herstellen zu können, wurde eine diesbezügliche Targetentwicklung aufgenommen, die es erlaubt beim isostatischen Heißpressen von Eisen/Siliziumpulver Cobalt zuzusetzen, um den Dotanden homogen verteilt in ein 160mm-Target, einzubringen. Die Beschichtungsparameter sind in der Tabelle 3 zusammengestellt und mit dem binären Target verglichen.

**Tabelle 3: Beschichtungsparameter für das ternäre Target und Vergleich mit dem binären Target  $\text{FeSi}_{2.30}$ .**

| N <sup>0</sup> | Leistung P,<br>W | Zeit t,<br>min | Dicke d,<br>nm | Rate R,<br>nm/min | Rate R ( $\text{FeSi}_{2.30}$ ),<br>nm/min |
|----------------|------------------|----------------|----------------|-------------------|--------------------------------------------|
| 1              | 300              | 28             | 350            | 12.5              | 13.8                                       |
| 2              | 500              | 18             | 370            | 20.6              | 22.0                                       |
| 3              | 1000             | 7.75           | 340            | 43.9              | 52.0                                       |
| 4              | 1500             | 5.75           | 366            | 63.7              | 70.0                                       |

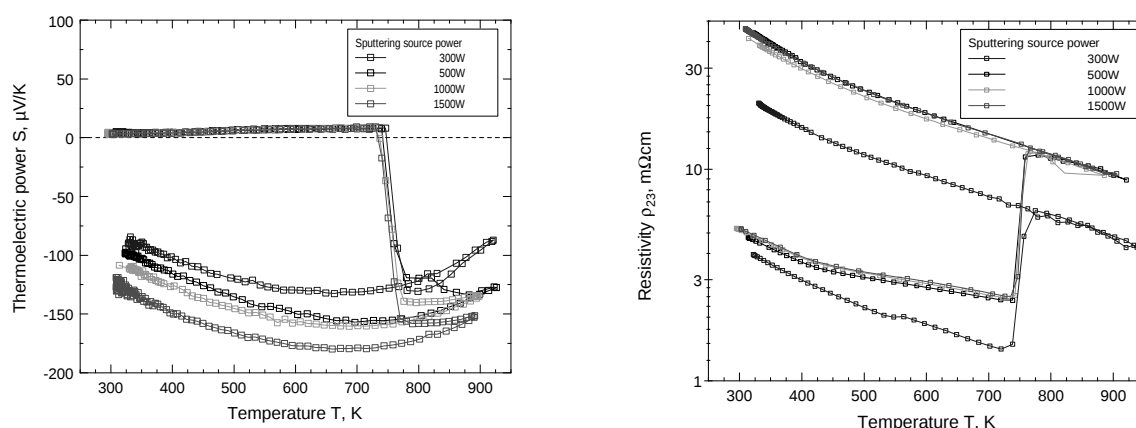
Die Tabelle 3 zeigt eine leicht erhöhte Sputterrate für das binäre Target, die sich aus dem höheren Si-Gehalt wegen der höheren Sputterausbeute von Si gegenüber Fe ergibt. Damit kann festgestellt werden, daß sich sputtertechnisch die binären und ternären Targets nicht in signifikanter Weise unterscheiden.

Die Schichteigenschaften im Ausgangszustand sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 4: Eigenschaften der Schichten von ternären Target im Ausgangszustand**

| N <sup>0</sup> | c(Si),<br>At-% | c(Fe),<br>At-% | c(Co),<br>At-% | Oxidiertes Siliziumsubstrat<br>$\rho_0$ , $\mu\Omega\text{cm}$ / $\text{TCR}_0$ , ppm/K |         | Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<br>$\rho_0$ , $\mu\Omega\text{cm}$ / $\text{TCR}_0$ , ppm/K |         |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1              | 67.2           | 30.4           | 2.4            | 3 469                                                                                   | - 2 392 | 5 736                                                                                           | - 2 495 |
| 2              | 67.0           | 30.7           | 2.4            | 3 545                                                                                   | - 2 435 | 5 871                                                                                           | 2 539   |
| 3              | 66.6           | 30.3           | 3.1            | 3 587                                                                                   | - 2 404 | 5769                                                                                            | 2 523   |
| 4              | 67.2           | 30.6           | 2.2            | 3 534                                                                                   | - 2 374 | 5 710                                                                                           | 2 546   |

Vergleicht man diese Daten mit analogen Proben (identischer Dotierungsgrad) vom Mosaiktarget findet man einen  $\text{TCR}_0$  von ca.  $-2420$  ppm/K und einen spezifischen Widerstand  $\rho_0$  von ca.  $2800 \mu\Omega\text{cm}$ . Damit ergibt sich für das ternäre Target ein um etwa 20% höherer Widerstand. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß beim Mosaiktarget eine Ortsabhängigkeit des Widerstandes auf dem Substrat festzustellen ist, der den genauen Vergleich verfälscht. Der Keramikfaktor, d.h. das Verhältnis  $\rho_0^{\text{Keramik}} / \rho_0^{\text{Silizium}}$  ist mit 1.64 in guter Übereinstimmung mit dem Mosaiktargetwert von 1.54.



**Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Thermokraft (links) und des spezifischen Widerstandes (rechts) für Schichten vom ternären Target während des Kristallisationsvorganges**

Auf der Abbildung 1 ist das Tempverhalten der Schichten des ternären Targets dargestellt. Es zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung mit den Untersuchungen vom Mosaiktarget. Im Detail findet man allerdings quantitative Abweichungen, die aber durch kompositionelle Verschiebungen zu erklären sind. In der Tabelle 5 sind die wesentlichen Parameter der Schichten vergleichend aufgelistet.

**Tabelle 5: Vergleich der thermoelektrischen Transportparameter der Schichten vom ternären und vom Mosaiktarget**

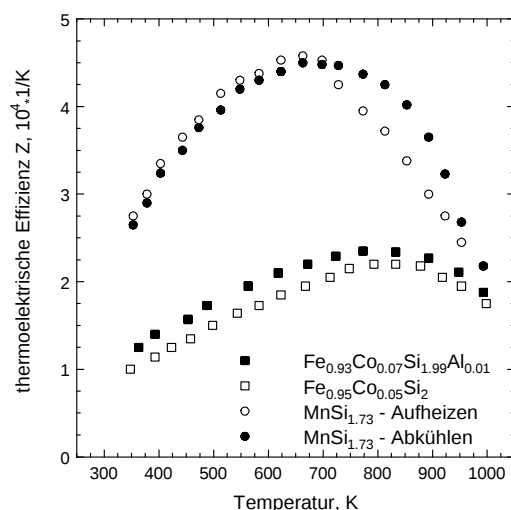
|                                                                              | Ternäres Target | Mosaiktarget |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------|
| Pasenbildungstemperatur $T_{\text{Ph}}$ , K                                  | 763             | 730          |
| Thermokraftsprung am Phasenübergang $\Delta S$ , $\mu\text{V}$               | -163            | -170         |
| Widerstandssprung am Phasenübergang $\Delta\rho$ , $\text{m}\Omega\text{cm}$ | +10.0           | +15.5        |
| Temperatur am Thermokraftmaximum $T(S_{\text{max}})$                         | 675             | 640          |
| Thermokraftmaximum $S_{\text{max}}$                                          | -180            | -240         |
| Widerstand am Thermokraftmaximum $\rho(S_{\text{max}})$                      | 15.0            | 30           |
| Thermokraftverhältnis $S(300\text{K}) / S_{\text{max}}$                      | 0.69            | 0.73         |
| Widerstandsverhältnis $\rho(300\text{K}) / \rho(S_{\text{max}})$             | 3.1             | 3.0          |

So zeigt das ternäre Target einen niedrigeren Thermokraftmaximalwert, der bei einer erhöhten Temperatur liegt. Gleichzeitig ergibt sich damit ein niedrigerer spezifischer Widerstand. Diese Effekte wurden an Aufdampfschichten ausführlich untersucht und sind auf Zusammensetzungsverschiebungen sowohl bei den Hauptkomponenten als auch beim Dotandengehalt zurückzuführen. Die Ermittlung der Leistungsfaktorwerte liefert für das ternäre Target  $2.2 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$  und  $1.9 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$  für das Mosaiktarget, woraus hervorgeht,

daß trotz Thermokraftabsenkung die Leistungsfähigkeit der ternär gesputterten Schichten erhalten bzw. sogar leicht erhöht wird. Wie aus der Abbildung 1 fernerhin ersichtlich ist, kann durch Variation der Kondensationsraten bei der Schichtdeponierung das thermoelektrische Verhalten der Schichten in gewissen Grenzen beeinflusst werden. Dies sind die technologischen Stellgrößen, mit denen der Thermopile-Herstellungprozeß optimiert werden kann.

### 1.1.3. Mangansilizidschichten

Zur Bereitstellung einer zusätzlichen technologischen Variante für ein p-leitendes Schenkelmateriale wurde das als Massivmaterial bereits eingesetzte „höhere Mangansilizid“ HMS für die Präparation von polykristallinen Schichten ausgewählt. Wie der Abbildung 2 zu entnehmen ist, bietet das Massivmaterial um bis zum Faktor 2 höhere Effizienzwerte als das Eisendisilizid [16]. Daraus kann jedoch noch nicht die Schlussfolgerung gezogen werden, daß polykristalline Schichten ähnlich gute Eigenschaften zeigen. Deshalb bestand ein zentrales Ziel im vorliegenden Projekt darin zu prüfen, welches Effizienzniveau mit polykristallinen  $\text{MnSi}_{1.73}$ -Schichten zu erreichen ist.



**Abbildung 2: Thermoelektrische Effizienz Z von  $\text{MnSi}_{1.73}$  (HMS) und Fe-Si-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur**

Voraussetzung für die Sputterdeposition von  $\text{MnSi}_{1.73}$ -Schichten ist die Verfügbarkeit eines geeigneten Targets. Die Versuche mittels der Pulvertechnologie diese Targets herzustellen wurden abgebrochen, da schon an kleinen Preßlingen die Abkühlung nach der Hochtemperaturverdichtung von einer starken Reißbildung begleitet war. Da im Mn-Si Phasendiagramm für die Phase  $\text{MnSi}_{1.75-x}$  bei geringem Si-Überschuß ein schmaler eutektischer Bereich existiert, sollte schmelzmetallurgisch die Möglichkeit bestehen ein Legierungstarget im Zusammensetzungsbereich der halbleitenden Mangansilizidphase herzustellen. So wurden in einer Elektronenstrahlschmelzanlage bei sehr hoher Kokillentemperatur von ca. 1000°C zwei Abgüsse mit Siliziumgehalten von 66.7 und 68.7 At.-% realisiert und bei sehr langsamer Abkühlung zu Targetrohlingen von 160 mm Durchmesser konfektioniert.

Mit den so bereitgestellten Targets konnten nun die Schichtuntersuchungen aufgenommen werden. Die Schichten wurden im d.c.-Magnetronspalterbetrieb im Leistungsbereich zwischen 500 und 1500W bei einem Argondruck von ca.  $4 \times 10^{-3}$  mbar abgeschieden, die Kondensationsraten stellten sich bei einem Target-Substrat-Abstand von 50mm und einer Substratrotation von  $15 \text{ min}^{-1}$  in einem Intervall von 20...60mm/min ein. Unter diesen Bedingungen lassen sich unter applikationsnahen Bedingungen Schichten von einigen 100 nm Dicke erzeugen.

In der Tabelle 6 sind die charakteristischen Daten der Schichten im as-grown Zustand zusammengestellt. Gefunden wird eine für siliziumreiche silizidische Sputterschichten typische Verringerung des Si-Gehaltes gegenüber der Targetzusammensetzung. Das elektrische Verhalten deutet auf einen gestörten metallischen Zustand hin, der sich strukturell aus dem amorphen Zustand erklärt.

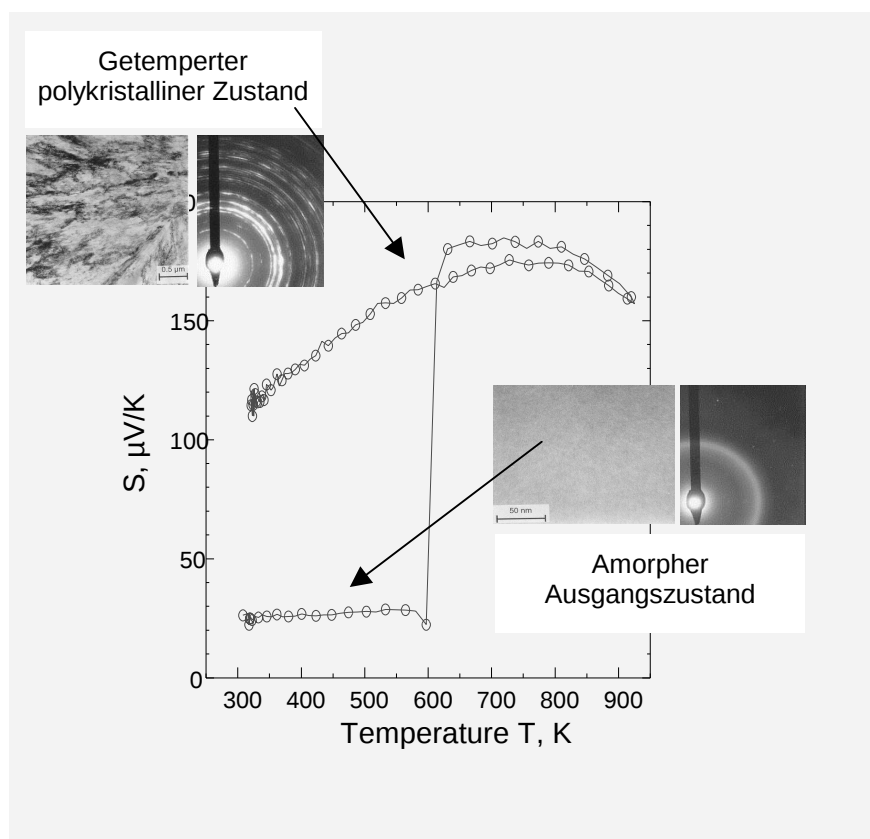
**Tabelle 6: Eigenschaften des amorphen Ausgangszustandes von gesputterten Mn-Si-Schichten**

|                                                                       | Target 66.7 At.-% Si | Target 68.7 At.-% Si |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Siliziumgehalt $c_{\text{Si}}$ , At.-% <sup>1)</sup>                  | 62.6                 | 66.6                 |
| Spezifischer Widerstand $\rho_0$ , $\mu\Omega\text{cm}$ <sup>2)</sup> | $\approx 1000$       | 1600                 |
| Temperaturkoeffizient $\text{TCR}_0$ , ppm/K                          | -780...-960          | -1350...-1480        |

<sup>1)</sup> Die Bestimmung der Schichtzusammensetzung erfolgte mittels einer Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA), signifikante Kontaminationen, insbesondere durch Sauerstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

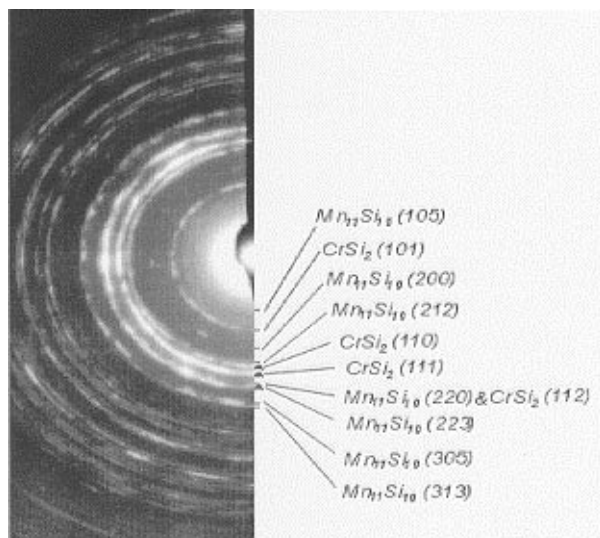
<sup>2)</sup> Die Widerstandsbestimmung erfolgte auf oxidierten Si-Substraten; auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik erhöht sich der Widerstand um den Faktor 1.5 (Keramikfaktor).

Zur Ausbildung der thermoelektrischen Eigenschaften müssen die Schichten einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Die Auswirkungen einer definierten Temperbehandlung sind in der Abbildung 3 dargestellt.

**Abbildung 3:  $\text{MnSi}_{1.73}$  – Sputterschichten: Struktur- und Phasenausbildung**

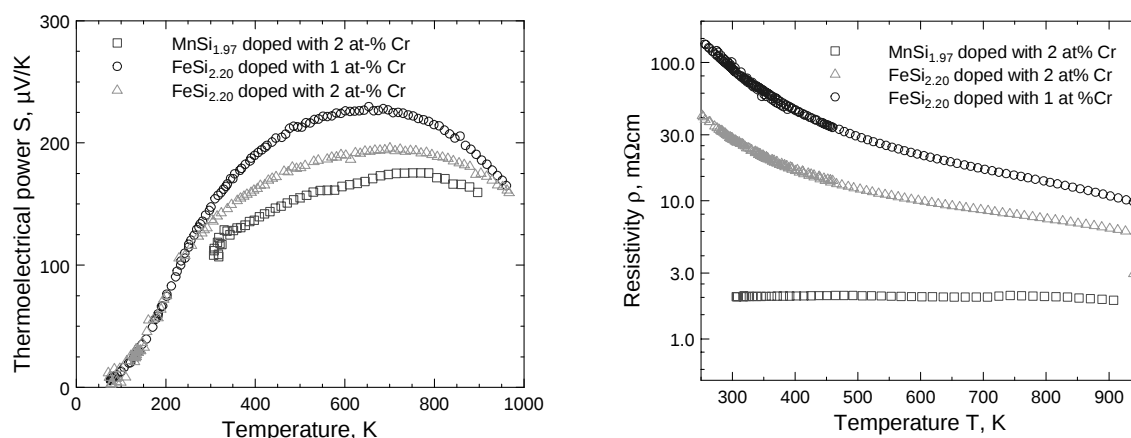
Die Abbildung 3 verdeutlicht, daß die Schichten bei ca. 600 K eine Phasenbildung durchlaufen, bei der der amorphe Ausgangszustand, gekennzeichnet durch ein strukturloses Gefüge mit einer Korngröße von deutlich kleiner 10nm und einer sehr niedrigen positiven Thermospannung, in den polykristallinen Zustand mit einer komplizierten Kornstruktur mit charakteristischen Größen im  $\mu\text{m}$ -Bereich übergeht und dabei Thermokräfte ausbildet, die oberhalb 100 $\mu\text{V/K}$  liegen.

Die Phasenanalyse der Schichten nach Wärmebehandlung, die mittels Elektronenbeugung in einem Transmissionselektronenmikroskop ausgeführt wurde, ergab, daß die stärksten Reflexe den beiden tetragonalen halbleitenden Phasen  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$  und  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$  zuzuordnen sind. Dies ist der Abbildung 4 zu entnehmen.



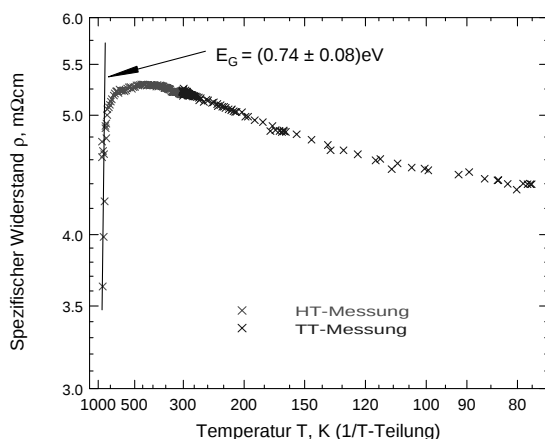
**Abbildung 4: Elektronenbeugungsbild einer kristallisierten Mn-Si-Sputterschicht mit Identifizierung der wichtigsten Reflexe**

Zur Verbesserung des thermoelektrischen Verhalten wurden die Schichten mit Cr dotiert, wozu analog der ersten Arbeitsetappe am System Fe-Si die Mosaik-Target-Technik genutzt wurde. In der folgenden Abbildung 5 sind die Thermokraft und der Widerstand derartiger Schichten mit dotierten Fe-Si-Schichten verglichen.

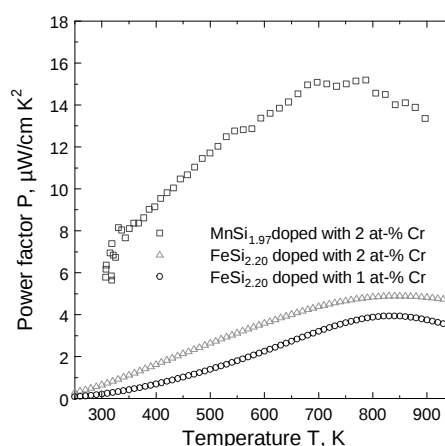


**Abbildung 5: Thermokraft (links) und spezifischer Widerstand (rechts) für Cr-dotierte Mn- und Fe-Silizidschichten**

Die vergleichende Darstellung der beiden Silizid-Dünnschichtsysteme in der Abbildung 5 vermittelt zunächst die qualitative Verwandtschaft der beiden Materialien. Dennoch sind deutliche Unterschiede erkennbar. So haben Mn-Si-Schichten bei der Thermokraft ein niedrigeres Wertenniveau als Fe-Si-Schichten, dafür aber eine deutlich flachere Temperaturabhängigkeit. Besonders hervorstechend ist aber das Verhalten des Widerstandes. Hier findet man für Mn-Si ein stark reduziertes  $\rho$ -Werte, wobei die Unterschiede zwischen den beiden Systemen mit fallender Temperatur ansteigen und bei Raumtemperatur mehr als eine Größenordnung betragen. Die Ursache dafür liegt im Halbleiter-ähnlichen Verhalten des Eisensilizid (exponentiell ansteigender Widerstand mit fallender Temperatur), währenddessen sich Mangansilizid wie ein Halbmetall bzw. wie ein stark entarteter Halbleiter verhält. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes detaillierter, findet man deutliche Abweichungen vom typischen Halbleiterverhalten. Zwar lässt sich – wie aus Abbildung 6 zu ersehen – eine Bandlücke bestimmen, jedoch setzt die intrinsische Leitfähigkeit erst bei sehr hohen Temperaturen, bei etwa 825K ein, was die Genauigkeit stark beeinträchtigt. Unterhalb von 400K verhalten sich die Schichten wie ungeordnete metallische Systeme, ihr Widerstand fällt mit sinkender Temperatur.



**Abbildung 6: Bestimmung der Bandlücke von Mn-Si-Schichten**

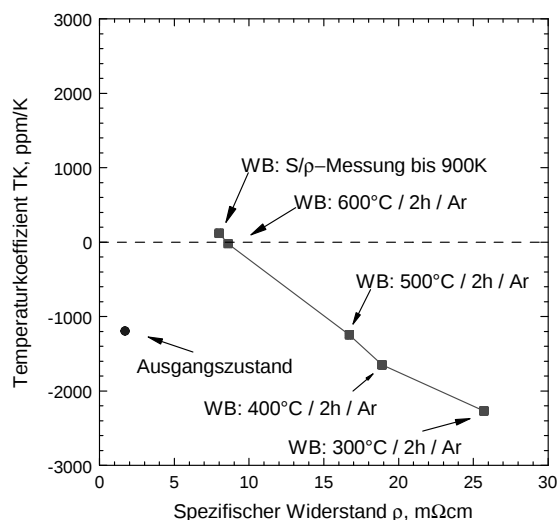


**Abbildung 7: Vergleich der Leistungsfaktoren für Mn-Si- und Fe-Si-Schichten**

Das anomale Widerstandsverhalten schlägt sich beim Leistungsfaktor sehr deutlich mit einer Erhöhung um etwa den Faktor 4 gegenüber dem System Eisen-Silizium nieder. Damit gewinnen gemischte Thermopilestrukturen wesentlich an Bedeutung, da mit ihnen eine spürbare Verbesserung des thermoelektrischen Verhaltens erreicht werden kann.

Im Zusammenhang mit der außerordentlich flachen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im Mn-Si-System wurde vom Verbundpartner Siegert TFT Hermsdorf angeregt zu prüfen, inwieweit sich dieses Material auch als Widerstandsschicht eignet. Zusätzlich zum Arbeitsplan wurden deshalb Mn-Si-Schichten auch hinsichtlich ihres Verhalten als resistives Material untersucht.

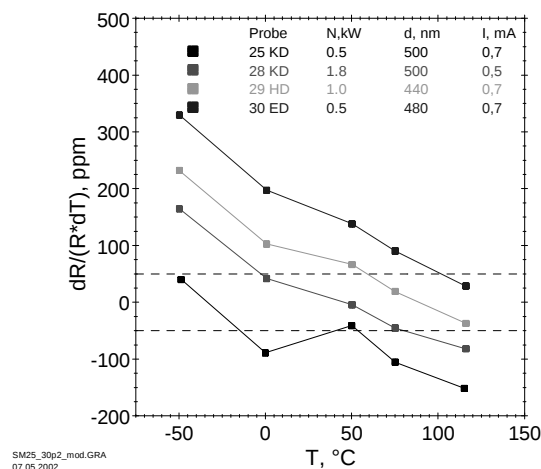
Die Abbildung 8 zeigt das Tempverhalten einer Cr-dotierten Mn-Si-Schicht hinsichtlich ihres Widerstandsverlaufes mit ansteigender Tempertemperatur. Man findet, daß



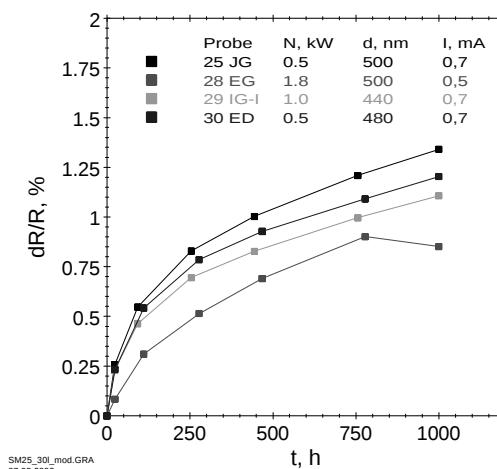
**Abbildung 8: Korrelation von spezifischem Widerstand und dessen Temperaturkoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperbehandlung**

eine moderate Wärmebehandlung (300°C/2h) zunächst den spezifischen Widerstand gegenüber dem Ausgangszustand deutlich erhöht und dabei ein stark negativer Temperaturkoeffizient ausgebildet wird. Dieser Vorgang steht in Zusammenhang mit Bildung einer ungeordneten halbleitenden Phase. Die Erhöhung der Wärmebehandlungstemperatur führt danach zu einem gleichzeitigem Abfall des Widerstandes und dessen Temperaturkoeffizienten. Bei einer Exposition der Schichten an 600°C und darüber nähert sich der Temperaturkoeffizient an Null an, bzw. zeigt einen Nulldurchgang. Ein derartiges Verhalten wird für Widerstandsschichten gefordert, wobei anzumerken ist, daß neben einem geringen TCR ( $> 50 \text{ ppm/K}$ ) auch der  $\Delta \text{TCR}$  (Differenz des 125°C- und des -50°C- TCR-Wertes)

kleine Werte annehmen müssen. Daneben wird eine hohe Langzeitstabilität  $\Delta R/R(1000h)$  von  $<10^{-3}$  gefordert. Die Abbildung 8 vermittelt also zunächst den Eindruck, daß die Schichten für den Einsatz als Widerstandsbauelement geeignet sein sollten, sofern auch die anderen genannten Bedingungen neben dem geringen TCR erfüllt sein sollten.

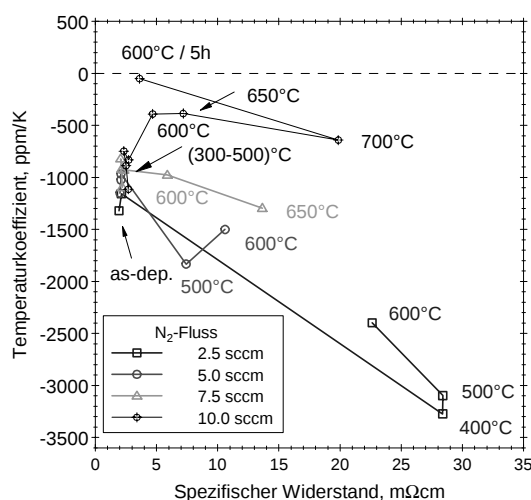


**Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten zwischen -50°C und 150°C für wärmebehandelte Schichten**



**Abbildung 10: Langzeitstabilität für eingestellte Schichten mit einem Temperaturkoeffizienten nahe Null.**

Die Abbildungen 9 und 10 geben darüber nähere Informationen. In der Abbildung 9 findet man, daß der sog. Tieftemperatur-Temperaturkoeffizient (-50°C) außerordentlich hohe Werte annimmt. Dies bedeutet eine starke Parabolizität dieser Schichten (starke Krümmung der Temperaturabhängigkeit des TCR), die für Widerstandsbaulemente nicht zulässig ist, wenngleich die Raumtemperaturwerte für den TCR zum Teil im akzeptierten Toleranzbereich liegen. Auch die Langzeitstabilität, dargestellt in Abbildung 10, ist mit Werten im Prozentbereich nicht sonderlich gut, insbesondere auch wegen einer nicht erkennbaren Abflachung mit zunehmender Zeit.



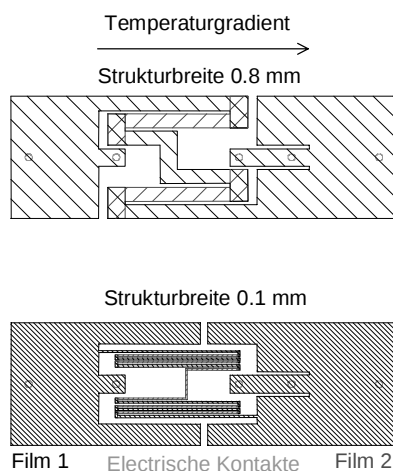
**Abbildung 11: Tempververhalten stickstoff-reaktiv-gesputterter Schichten: Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten vom spezifischen Widerstand**

Die allgemeinen Erfahrungen mit resistiven Schichten zeigen, daß durch reaktive Beschichtung über den gezielten Einbau von gering-leitfähigen Komponenten in die Schichten eine Optimierung der geforderten Parameter möglich ist. Aus diesem Grunde wurde versucht, durch N<sub>2</sub>-reaktive Beschichtung Parameterverbesserungen zu erzielen. Aus Abbildung 11 ersieht man, daß bei geringem Stickstoffeinsatz (2.5...7.5 sccm) keine positive Beeinflussbarkeit des Widerstandsverhaltens zu verzeichnen ist. Erst bei hohen N<sub>2</sub>-Flüssen (10 sccm) läßt sich eine TCR-Absenkung durch Wärmebehandlung erreichen, die allerdings

nur bei relativ hohen Temperaturen (600°C) und langen Zeiten (5h) gelingt. Aufgrund dieser experimentellen Befunde muß festgestellt werden, daß sich Mn-Si-Schichten in einfacher Weise offensichtlich nicht als resistive Schichten präparieren lassen, ein evtl. erfolgreicher aber erhöhter Optimierungsaufwand bietet gegenüber derzeitig verfügbaren Materialien offensichtlich keine nennenswerten Vorteile.

#### 1.1.4. Silizidische Thermopilestrukturen

Zur Untersuchung von applikationsnahen Thermopile-Strukturen wurde das im Vorlaufvorhaben konzipierte Layout verwendet. Die Abbildung 12 zeigt ein Detail dieses Layouts und verdeutlicht, daß man damit sowohl die integrale Thermospannung des Gesamtpiles bestimmen kann als auch die Parameter der einzelnen Schenkelmaterialelemente. Dazu wurden auf den beiden Gesamtschablonen „Film 1“ und „Film 2“ jeweils beide Schenkelformen alternierend angeordnet. Auf einem 3“-Wafer befinden sich jeweils 12 der abgebildeten Layouts, wobei davon wiederum 6 Elemente über eine identische Schenkelfolge verfügen.



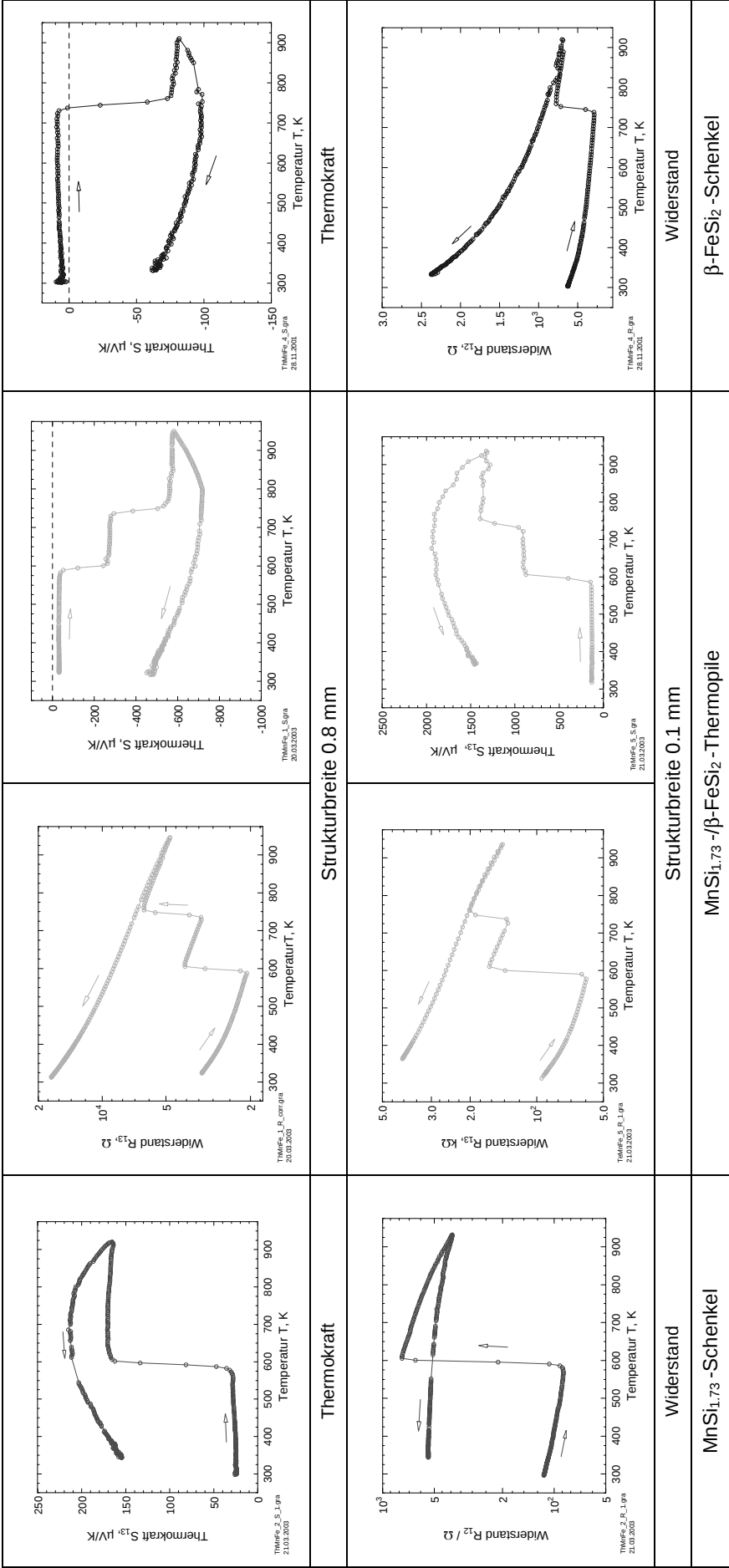
**Abbildung 12: Photolithografisches Layout für die Präparation von Thermopiles**

Die Elementpräparation stellt einen Zweistufenprozess dar. Die erste Stufe besteht in der Lift-Masken-Präparation der Schablonenebene *TE-Film 1*, in der Sputterdeposition des ersten Schenkels ( $\text{MnSi}_{1.73}$ ), in der Lift-off-Strukturierung der ersten Ebene und einer abschließenden Plasma-Waferreinigung. Die zweite Stufe beginnt wiederum mit einer Lift-Masken-Präparation für die Schablonenebene *TE-Film 2*, wird mit der Sputterdeposition des zweiten Schenkels ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ) fortgesetzt und mit der Lift-off-Strukturierung der zweiten Ebene einschließlich einer Waferreinigung abgeschlossen.

Nach der Präparation der Strukturen müssen die Wafer die notwendige Wärmebehandlung erhalten, um die halbleitenden Phasen der Schenkelmaterialelemente auszubilden, welche die thermoelektrischen Eigenschaften besitzen, die für die Funktion der Thermopiles erforderlich sind. Da die eingesetzten Schenkelmaterialelemente über unterschiedliche Kristallisationstemperaturen verfügen wurde die Temperatertemperatur mit 475°C so gewählt, daß beide Materialien in einen stabilen Phasenzustand übergehen, ohne dabei durch zu hohe Temperaturen unerwünschte Degradationseffekte zu erleiden.  $\text{MnSi}_{1.73}$  kristallisiert bei 600 K, wobei in den Untersuchungen innerhalb dieses Vorhabens gezeigt wurde, daß Temperaturen bis ca. 800 K keine signifikanten Eigenschaftsänderungen bewirken.  $\beta\text{-FeSi}_2$  bildet sich im Bereich zwischen 720 K und 750 K aus, so daß bei einer mehrstündigen Temperung bei 475 °C davon ausgegangen werden kann, daß sich der halbleitende Zustand in beiden Materialien ausgebildet hat.

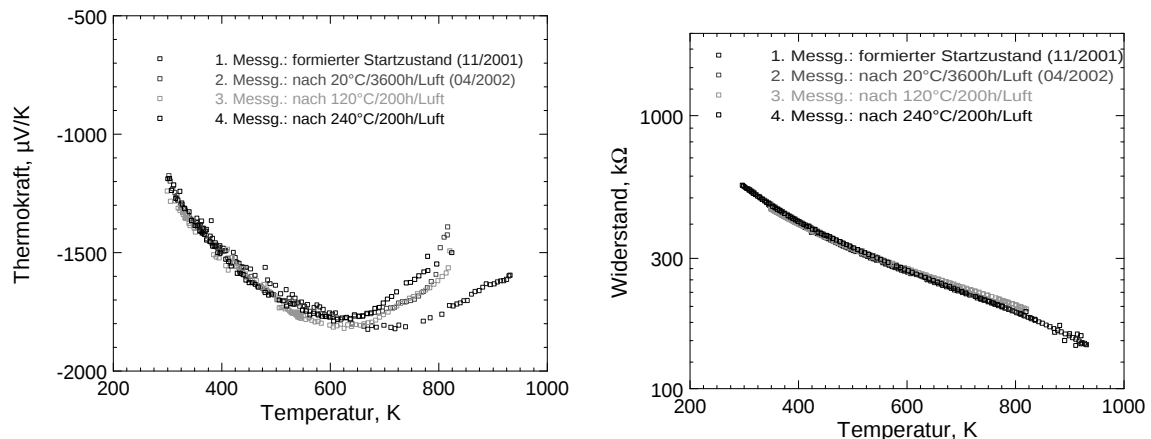
In der nachfolgenden Abbildung 13 ist das thermoelektrische Verhalten der beschriebenen Strukturen ausführlich dargestellt. Es handelt sich bei den gezeigten Temperaturabhängigkeiten von Thermokraft  $S$  und Widerstand  $\rho$  um in situ-Untersuchungen an as-grown Schichtfolgen, bei denen die beiden Parameter  $S$  und  $\rho$  simultan während eines Aufheiz- und eines Abkühlzyklus aufgezeichnet werden.

Abbildung 13:  $\text{MnSi}_{1.73}$  -  $\beta\text{-FeSi}_2$  – Thermopile-Strukturen mit unterschiedlicher Strukturbreite: Äußere linke Spalte: Mn-Si-Einzelschenkelmessung; mittlere Spalten: integrale Thermospannungsmessung; äußere rechte Spalte: Fe-Si-Einzelschenkelmessung



Man findet auf der linken Seite der Abbildung die Daten für die  $\text{MnSi}_{1.73}$  –Schenkel, während auf der rechten Seite die Werte der  $\beta\text{-FeSi}_2$  –Schenkel dargestellt sind. Im zentralen Teil des Bildes sind die Messungen für zwei Thermopilestrukturen mit unterschiedlicher Leiterbreite zusammengefaßt. Analysiert man die gefundenen Abhängigkeiten hinsichtlich der erreichten Thermospannungen findet man eine gute quantitative Übereinstimmung mit den Daten der  $\text{MnSi}_{1.75}$ - und  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Einzelschichtmessungen. Die aus den Voruntersuchungen bekannten Werte für  $\text{MnSi}_{1.75}$  und  $\beta\text{-FeSi}_2$  betragen  $S(700\text{K}) \approx 213 \mu\text{V/K}$  für  $\text{MnSi}_{1.75}$  und  $S(700\text{K}) \approx 98 \mu\text{V/K}$  für  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Für die Strukturbreite 0.1mm sollte sich eine Gesamtthermospannung von  $S_{\text{gesamt}} = 6 \times S(\text{MnSi}_{1.75}) + 5 \times S(\beta\text{-FeSi}_2) = 1768 \mu\text{V/K}$  ergeben. Die an den Piles gemessenen Werte betragen  $S(0.1\text{mm}) = (1900 \pm 100) \mu\text{V/K}$ . Im Rahmen der Meßfehler ist damit eine gute Übereinstimmung festzustellen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die 0.8 mm Strukturen, die im oberen Teil des Bildes dargestellt sind. Für diese ist die Gesamtthermospannung nach der Beziehung  $S_{\text{gesamt}} = 2 \times S(\text{MnSi}_{1.75}) + 3 \times S(\beta\text{-FeSi}_2) = 720 \mu\text{V/K}$  zu bilden, was mit dem gefundenen Messwert von  $700 \mu\text{V/K}$  bei 700K ebenfalls gut übereinstimmt.

Aus diesen Untersuchungen kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß Interface- und Grenzflächeneffekte keinen signifikanten Einfluß auf die Eigenschaften der Thermopilestrukturen haben. Dies war auch wegen der chemischen und elektronenstrukturmäßigen Verwandtschaft der verwendeten Materialien zu erwarten. Dennoch ist es erforderlich, diesen Sachverhalt durch weitere Untersuchungen abzusichern, um einen stabilen Betrieb von thermoelektrischen Bauelementen der beschriebenen Art zu gewährleisten. Dazu wurden Studien zur Langzeitstabilität durchgeführt, in denen die thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen analysiert wurden.



**Abbildung 14: Stabilität von Thermokraft und Widerstand von  $\text{MnSi}_{1.73}/\beta\text{-FeSi}_2$ -Thermopiles für den Temperaturbereich  $300\text{K} < T < 900\text{K}$**

Aus der Abbildung 14 geht hervor, daß bei Temperaturen bis ca. 550K sowohl in der Thermokraft als auch im Widerstand keine signifikanten Verschiebungen zu beobachten sind. Eine quantitative Auswertung dieser Daten ist in der Tabelle 7 dargestellt. Es ist ersichtlich, daß bis zu Meßtemperaturen von 500K – das entspricht auch der Auslagerungstemperatur von  $240^\circ\text{C}$  – nur geringe Verschiebungen gegenüber dem Startzustand zu verzeichnen sind. Insbesondere fällt auf, daß die gefundene Drift für alle Auslagerungen konstant ist. Damit ist gezeigt, daß bis 500K die präparierten Strukturen außerordentlich stabil arbeiten. Bei höheren Temperaturen treten allerdings Abweichungen auf, deren Ursache noch der Aufklärung bedarf.

**Tabelle 7: Thermokraftdrift von MnSi<sub>1.73</sub>/β-FeSi<sub>2</sub>-Thermopiles gegenüber dem getemperten Ausgangszustand**

| Auslagerungs-<br>bedingungen | Thermokraftdrift, % |      |      |       |
|------------------------------|---------------------|------|------|-------|
|                              | Meßtemperatur       |      |      |       |
|                              | 500K                | 600K | 700K | 800K  |
| 20°C / 3600h                 | -1.8                | -0.6 | +5.0 | +8.6  |
| 120°C / 200h                 | -1.8                | -2.3 | +3.8 | +8.6  |
| 240°C / 200h                 | -1.8                | -0.6 | +6.6 | +12.6 |

## 1.2. Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>-Einkristalle

Rutheniumsilizid wird dank seiner intrinsischen Transportparameter, die in der Literatur als Größe  $\beta$  zusammengefaßt werden:

$$\beta = (T/300K) \times (m^*/m_e)^{3/2} \times \mu/\lambda_{ph}$$

mit T als Temperatur,  $m_e$  und  $m^*$  als Elektronen- bzw. effektive Masse der Elektronen,  $\mu$ - der Ladungsträgerbeweglichkeit und  $\lambda_{ph}$  der Wärmeleitfähigkeit des Gitters, als aussichtsreiches thermoelektrisches Material angesehen. Dabei steht der experimentelle Nachweis des prognostizierten Parameterniveaus noch aus. Die Gründe dafür werden von vielen Autoren überwiegend in der bislang unzureichenden Perfektion des Materials gesehen. Deshalb wurde flankierend zu den geplanten Arbeitszielen innerhalb des Vorhabens die Züchtung von Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>-Einkristallen aufgenommen, um mehr Verständnis für die Probleme in diesem Material zu gewinnen. Es stellte sich heraus, daß mittels einer speziellen Zonenschmelztechnik große Kristalle hergestellt werden können, deren Perfektion zunächst als gut angesehen wurde. Bei den Transportmessungen fiel auf, daß die erreichbaren Widerstandswerte deutlich höher lagen als dies zu erwarten war. Die detaillierte Strukturaufklärung zeigte nun, dass die Kristalle plattenförmige Einschlüsse aufweisen, die sich als Si-Segregation herausstellten. Die Bildung dieser Defekte ereignet sich offensichtlich während der Abkühlung als Ausscheidungsprozeß. Es konnte nun gezeigt werden, daß durch eine der Kristallzüchtung nachgelagerte Wärmebehandlung bei einer Temperatur in der Nähe von 1000°C eine Ausheilung dieser Defekte erzielt werden kann, was durch strukturelle Untersuchungen bestätigt werden konnte. Der Nachweis der Verbesserung der Transportparameter nach dieser Defektausheilung steht allerdings noch aus.

## 1.3. Überführung der Technologie zum Industriepartner

Der wesentlichste Punkt der Industrie-Überführungsaktivitäten bestand in der Entwicklung, dem Test und der Bereitstellung von geeigneten Targets für die Fertigung von silizidischen Thermopilestrukturen unter den Bedingungen einer Kleinserienfertigung. Die detaillierten Untersuchungen an ternären Co-dotierten Eisen-Silizium-Target wurden im oberen Berichtsteil bereits dargestellt. Auf Grundlage der detaillierten Untersuchungen an diesem Target können beim Projektpartner Siegert TFT Hermsdorf unmittelbar die Arbeiten zur Technologieentwicklung aufgenommen werden.

Für die Entwicklung eines vollständig silizidischen thermoelektrischen Bauelementes wird nach Abschluß des Projektes am IFW ein Mn-Si-Target für die Siegert TFT GmbH angefertigt und so konfektioniert, daß es unter Fertigungsbedingungen eingesetzt werden

kann. Damit sind die Voraussetzungen geschaffen, daß alle überführbaren Leistungen, die während der Projektlaufzeit am IFW erarbeitet wurden, bei einem zukünftigen Produzenten in die Produktentwicklung einfließen können.

#### 1.4. Skutteruditschichten

Für die Untersuchungen der alternativen Thermoelektrika mit hoher Effizienz war die Verbindung  $\text{CoSb}_3$  als Modellschicht ausgewählt worden, weil für diese Material bereits zahlreiche Daten für massive Proben existieren, was eine gute Referenzierung und Bewertung der Schichtresultate ermöglicht. Entsprechend der Gesamtstrategie des Vorhabens wurde bei der Konzipierung des Arbeitsplanes davon ausgegangen, daß die Schichtabscheidung mit einer applikationsnahen Technologie ausgeführt wird, um bei verwertbaren Resultaten eine etablierte Dünnschichttechnologie nutzen zu können. Für die Untersuchung der ausgewählten Modellschicht wurden folgende Arbeitspakete konzipiert: (i) Entwicklung und Bereitstellung geeigneter Targets, (ii) Erarbeitung einer Schichtabscheidungs- und Wärmebehandlungstechnologie, (iii) Charakterisierung von Zusammensetzung, Struktur und Phasenbildung, (iv) Bestimmung der elektrischen und thermoelektrischen Transportparameter und Erstellung der Korrelation zwischen Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der Schichten.

**Targetentwicklung.** Gemäß dem Phasendiagramm des Systems Cobalt – Antimon läßt sich die Phase  $\text{CoSb}_3$  nicht aus dem schmelzmetallurgischen Zustand kristallisieren. Aus diesem Grunde kam für eine Targetherstellung nur die pulvermetallurgische Variante in Betracht. Die Targets wurden für eine 4“-Magnetronquelle konzipiert. Gemäß den Angaben einer japanischen Gruppe beobachtet man bei der Sputterdeposition im System Co-Sb eine Abreicherung von Sb in den Schichten gegenüber der Targetzusammensetzung. Deshalb wurde die Zielzusammensetzung mit Co:Sb=20:80 gewählt, um sicherzustellen, daß sich  $\text{CoSb}_3$  in den Schichten ausbilden kann. Als Ausgangsmaterialien wurden Pulver mit einer Reinheit von 4N verwendet, die durch heiß-isostatisches Pressen unter Vakuum zu einer Targetscheibe verdichtet wurden, die eine Dichte von 95% des theoretischen Wertes aufwiesen und damit nahezu porenfrei waren. Nach einer Reihe von Vorversuchen gelang schließlich die rißfreie Herstellung von selbsttragenden 100mm-Scheiben mit einer Dicke von 6mm, was letztlich durch eine sehr langsame Abkühlung des Preßlings erreicht wurde.

Im Zusammenhang mit den nicht unerheblichen Problemen bei dieser Targettechnologie wurde entschieden, die notwendige Dotierung des Materials durch aufgesetzte Reinsteisenscheiben zu realisieren, was sich in analoger Weise am System Fe-Si gut bewährt hatte und als Labortechnologie durchaus zu vertreten ist.

**Schichtabscheidung und Wärmebehandlung.** Die Schichten werden mittels DC-Sputtern in einer kryogepumpten UHV-Anlage hergestellt, die einen Startdruck von  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  mbar gewährleistet. Während des Sputterns wird ein Argondruck von  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar aufrechterhalten. Eine im Kammerboden montierte 100mm Magnetronsputterquelle sichert bei vertikaler Beschichtungsrichtung auf den hängenden Substraten eine partikelfreie Schichtkondensation. Die Substrate werden mit einer Rotationsgeschwindigkeit von  $4.5 \text{ min}^{-1}$  über die Quelle geführt. Es wurden Schichten in einem Schichtdickenbereich von 50nm....275nm zunächst bei Raumtemperatur abgeschieden, im späteren Projektstadium wurden auch Schichten auf geheizten Substrate ( $T_s \approx 200^\circ\text{C}$ ) kondensiert.

In der nachstehenden Tabelle 8 sind die Beschichtungsbedingungen und die Resultate der elektrischen Charakterisierung des Ausgangszustandes zusammengestellt. Hinsichtlich des Sputterverhaltens des  $\text{Co}(20\text{At.-%})\text{Sb}(80\text{At.-%})$  Targets lassen sich folgende Feststellungen treffen:

- Die Stromtragfähigkeit des Targetmaterials und die geringe Sekundärelektronenausbeute ist trotz des metallischen bzw. halbmolekularen Charakters seiner Komponenten relativ gering, was zu außergewöhnlich hohen Brennspannungen

führt. So wird schon bei einer Leistung von 400W die maximale Ausgangsspannung des Gleichspannungsgenerators der Sputterquelle erreicht.

- Die Leistungsabhängigkeit der Kondensationsrate zeigt zwei deutlich unterscheidbare Bereiche: zwischen 100W und 250W ergibt sich eine spezifische Kondensationsrate zwischen 3...4 nm/min·cm<sup>2</sup>/W, während oberhalb 250W ein starker Anstieg auf 7...15 nm/min·cm<sup>2</sup>/W zu verzeichnen ist. Zu verzeichnen ist ferner, daß die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Kondensationsrate mit zunehmender Rate ansteigt.
- Die Unterschiede im Sputterverhalten bilden sich auch in den elektrischen Parametern des Ausgangszustandes ab. Die bei 100W und 200W gesputterten Schichten weisen spezifische Widerstände im Bereich zwischen 300 und 500µΩcm auf, während die bei höheren Leistungen hergestellten Schichten bei ca.800µΩcm liegen. Spürbar deutlicher sind die Unterschiede am Temperaturkoeffizienten ersichtlich: bei niedriger Sputterleistung findet man im Mittel einen TCR von -500...-700ppm/K, bei höherer Leistung erreichen die TCR-Werte -1500...-2000ppm/K. Die niedrigen Werte lassen sich verstehen als das Verhalten einer metallischen Schicht mit gestörter Struktur, während die stark negativen Werte den Übergang zum halbleitenden Verhalten widerspiegeln.. Inwieweit das beobachtete Verhalten strukturell oder zusammensetzungsmäßig bedingt muß durch Strukturaufklärung und chemische Analyse der Schichten ermittelt werden. Es ist zu erwarten, daß mit wachsender Sputterleistung der Sb-Gehalt der Schichten zunimmt.

**Tabelle 8: Beschichtungsbedingungen und elektrische Parameter im Ausgangszustand von DC-gesputterten Co-Sb-Schichten.**

| Depositionsbedingungen  |                       |                   | Elektrische Parameter im Ausgangszustand |                                          |
|-------------------------|-----------------------|-------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Sputterleistung<br>N(W) | Brennspannung<br>U(V) | Rate<br>R(nm/min) | Widerstand<br>ρ <sub>0</sub> (µΩcm)      | Temp.-Koeff.<br>TCR <sub>0</sub> (ppm/K) |
| 100                     | 725                   | 4.0...4.8         | 281...467                                | -170...-590                              |
| 200                     | 805                   | 6.5...10.5        | 449...530                                | -655...-700                              |
| 300                     | 870                   | 24.7... 27,5      | 720...835                                | -1563...-2021                            |
| 400                     | 900                   | ≈ 90              | -                                        | -                                        |

**Zusammensetzung, Struktur und Phasenbildung.** Die Schichtzusammensetzung wurde mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) bestimmt. Es zeigte sich, daß der Komponentengehalt von der angelegten Quellenleistung abhängt (siehe Abbildung 15). Damit muß zur Erzielung stöchiometrischer Schichten ein definierter Leistungsintervall eingehalten werden.

Mittels Röntgenbeugungsmessungen wurde die Phasenbildung in den Schichten untersucht und festgestellt, daß die Schichten im as-deposited state in einem amorphen Grundzustand vorliegen. Bei Abscheidung auf geheizte Substrate sowie nach einer Wärmebehandlung von bis zu 350°C gehen die Schichten in die kubischen Skutteruditstruktur über (Raumgruppe Im3, 32 Atome pro Einheitszelle). Der Hauptreflex der (310) Ebene wie auch die übrigen zu dieser Struktur gehörigen Reflexe zeigen unterschiedliche Amplituden für kalt-, heiß-abgeschiedene und getemperte Schichten (siehe Abbildung 16).

Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen wurde die Kornstruktur der Schichten analysiert und gefunden, daß die Schichten im Ausgangszustand ein strukturloses Gefüge aufweisen, das bei Heißabscheidung sowie nach Wärmebehandlung in eine polykristalline Struktur mit Korngrößen im Bereich zwischen 50nm und 250nm übergeht (siehe Abbildung 17).

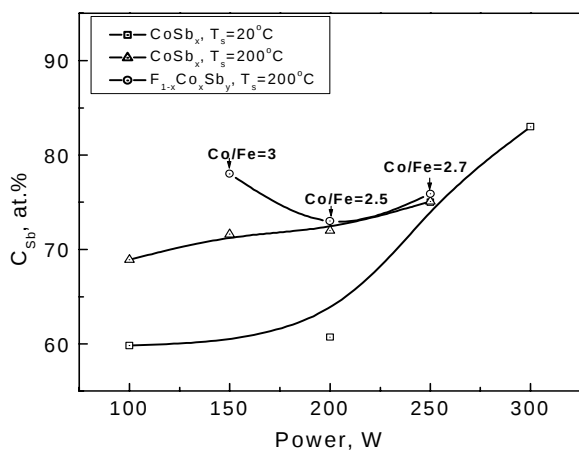


Abbildung 15: Abhängigkeit des Antimongehaltes der Schichten von der Quellenleistung für verschiedenen Substrattemperaturen  $T_s$ .

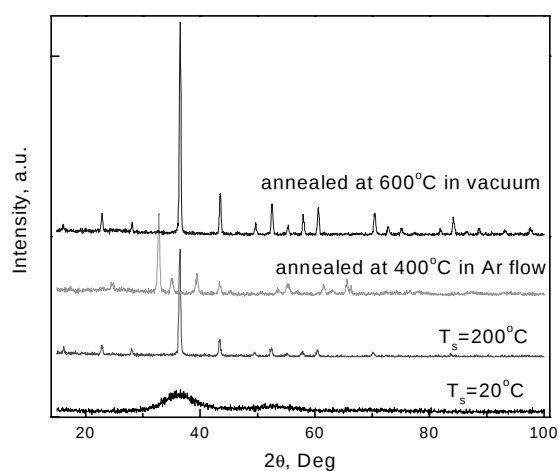


Abbildung 16: Röntgendiffraktionspektren von Fe-dotierten Co-Sb-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt und unter unterschiedlichen Bedingungen getempert wurden.

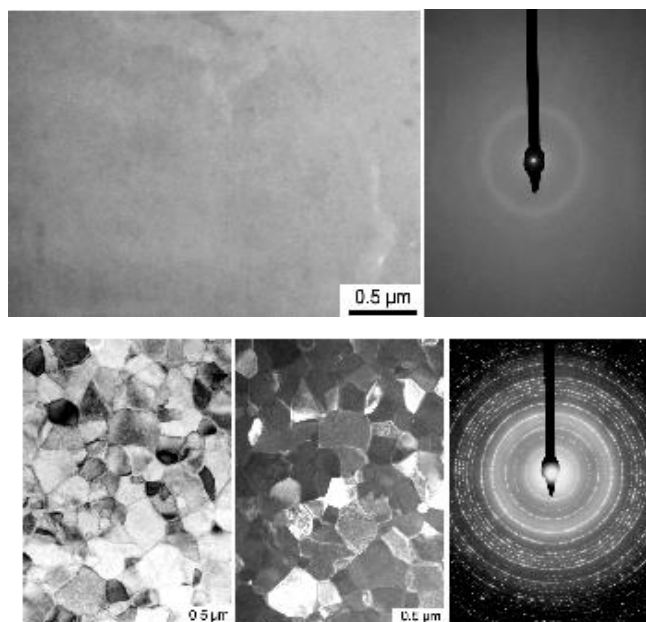
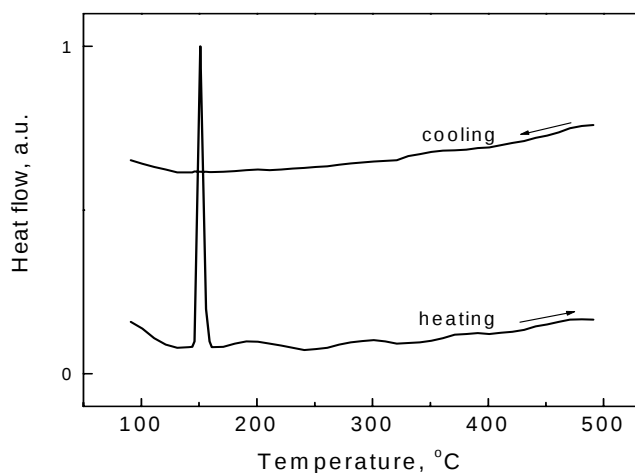


Abbildung 17: TEM-Hellfeld- und Elektronenbeugungsbilder für (Co,Sb)- $Sb_{3+x}$ -Schichten

As grown-Zustand

Zustand nach Kristallisation

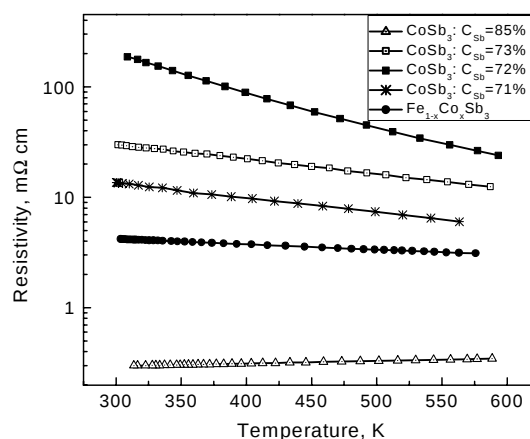
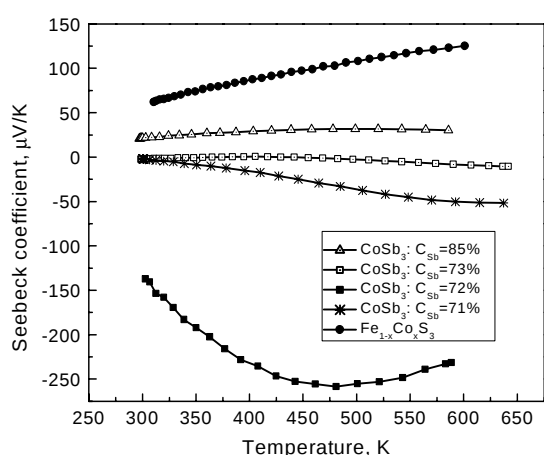
Zur detaillierteren Bestimmung der Phasenbildungstemperatur wurde die differentielle Thermoanalyse (DTA) eingesetzt und führte zu präzisen Aussagen zur Phasenkinetik für undotierte und dotierte Schichten sowie zur thermischen Stabilität der Schichten.



**Abbildung 18: DTA-Kurven für Raum-Temperatur-abgeschiedene  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}_3$  Schichten**

Mittels thermogravimetrische Messungen wurde der Wärmebehandlungsprozeß für Co-Sb- Schichten untersucht und festgestellt, daß in Anwesenheit von Sauerstoff oder Luft ein Massezuwachs für eisendotierte Schichten oberhalb 300°C und für binäre Schichten oberhalb 380°C zu beobachten ist. Dies liefert eine unmittelbare Aussage zur Stabilität der Schichten unter atmosphärischen Bedingungen, da mit dem Einsetzen eines Oxidationsprozesses eine Degradation der Schichteigenschaften einsetzt.

**Elektrischer und thermoelektrischer Transport.** Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeiten von Thermokraft und Widerstand wurden in einem Bereich von 300-600K ausgeführt. Oberhalb von 600K waren wie oben beschrieben Instabilitäten beobachtet worden, die keine zuverlässige Datengewinnung gestatten. Die in der Abbildung 18 dargestellten Abhängigkeiten wurden an Schichten ermittelt, die vollständig kristallisiert waren.

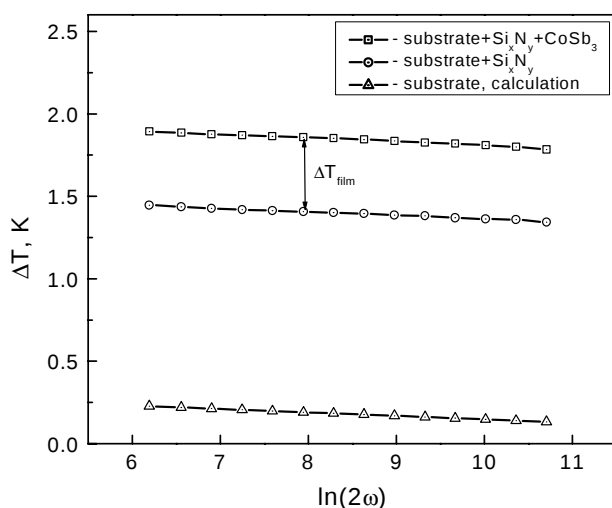


**Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit von Seebeckkoeffizient (links) und Widerstand (rechts) für  $\text{CoSb}_3$  und  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}_3$  -Schichten**

Aus den beiden Abbildungen zu den Transportparametern wird deutlich, daß undotierte binäre CoSb<sub>3</sub>-Schichten in der Nähe der stoichiometrischen Zusammensetzung oder mit einem Sb-Defizit –n-leitend sind und typisches Halbleiterverhalten zeigen, d.h. fallenden Widerstand mit ansteigender Temperatur. Die Schichten gehen jedoch in die p-Leitung über, wenn sie einen deutlichen Sb-Überschuß aufweisen. Die höchsten Absolutwerte der Thermokraft für n-leitende Schichten wurden mit –250µV/K gefunden und liegen in einem Temperaturbereich zwischen 450K und 550K. Allerdings ist für diese Schichten mit einem Sb-Gehalt von 72 At.-% der Widerstand mit 40mΩcm relativ hoch.

Für Fe-dotierte Schichten findet man im gesamten untersuchten Temperaturbereich positive Thermokraftwerte, also p-Leitung. Dabei bleiben die Werte mit maximal 135µV/K relative niedrig, wobei sich der Widerstand auf ein Niveau von etwa 4mΩcm einpegelt. Damit wird eine deutliche Dotierungswirkung erreicht, die jedoch auch eine Verringerung der thermischen Stabilität nach sich zieht, wie bereits oben beschrieben.

An den Co-Sb-Schichten wurde auch die thermische Leitfähigkeit mit Hilfe der 3ω-Methode vermessen. Die Resultate sind in der Abbildung 19 zusammengestellt.



**Abbildung 19: Abhängigkeit der Temperaturdrift von der Frequenz bei der 3ω-Messung für Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub>-Schichten.**

Zur Durchführung dieser Messungen wurden auf die zu untersuchenden Schichten Heizerschichten aus Aluminium mit einer Leiterbreite von 10µm und einer Dicke von 600nm aufgebracht, wobei zur Isolation zunächst eine dreilagige Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht abgeschieden wurde. Die thermische Leitfähigkeit der zu untersuchenden Schicht berechnet sich aus der nachstehenden Formel:

$$\Delta T_{film} = \frac{P_l \cdot e}{b \cdot \lambda_{film}},$$

mit  $P_l$  als Heizleistung pro Länge,  $e$  – der Schichtdicke,  $b$  – der Heizerbreite,  $\Delta T_{film}$  – der Differenz zwischen der Temperaturoszillationen des Heizers mit und ohne der zu untersuchenden Schicht. Für die Co-Sb-Schichten wurde in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung ein Wertebereich von 2....5 W/mK gefunden. Dies ist hinsichtlich einer thermoelektrischen Nutzung bereits ein relativ guter Wert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Arbeiten an den Co-Sb-Schichten gezeigt haben, daß es möglich ist mit Hilfe der Sputtertechnologie CoSb-Schichten für thermoelektrische Applikationen herzustellen. Die elektrischen und thermoelektrischen

Transportparameter zeigen gute Werte, bedürfen aber noch weiterer Optimierung. Als wesentliches Ergebnis ist es anzusehen, daß die Phasenbildung- und –Stabilität detailliert aufgeklärt wurde und damit der Arbeitstemperaturbereich von Co-Sb als dünne Schicht präzisiert wurde. Bislang noch nicht gelöst ist das Problem des Einbaues effektiver Phononenstreuer in die Schichten. Die im Projekt betrachtete Edelgasimplantation zeigte keinen signifikanten Einfluß auf die Schichteigenschaften.

## 1.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Im Rahmen der Aktivitäten zur Verbesserung des Leistungsniveaus thermoelektrischer Funktionsbauelemente konzentrierte sich das vorliegende Vorhaben auf zwei Arbeitsschwerpunkte: (i) Optimierung und technologische Überführungsvorbereitung von silizidischen Dünnschichtwerkstoffen und (ii) Schaffung der Grundlagen zu einer Dünnschichttechnologie für Skutteruditschichten anhand einer exemplarisch ausgewählten Modellschicht.

Dank umfangreicher Vorarbeiten trugen die Arbeiten zu den Siliziden einen vertiefenden Charakter, konnten auf einem gesicherten Erkenntnissniveau aufbauen und so gemeinsam mit den Projektpartnern aus der Industrie die Produktentwicklung unter Einbeziehung silizidischer Schichten vorbereiten.

Die Skutteruditarbeiten waren dahingegen Vorlaufarbeiten, mit denen geprüft werden sollte, inwieweit trotz der noch relativ lückenhaften und auch widersprüchlichen Datenlage es möglich ist, Skutteruditschichten in standardisierte Dünnschichttechnologien einzufügen. Die Hauptergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Auf der Grundlage des erreichten Effizienzniveaus für Fe- und Mn-Silizid-Einzelschichten, das durch Leistungsfaktoren im Bereich von  $5...15 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ , durch Seebeckkoeffizienten im Bereich von  $\pm(150...250) \mu\text{V}/\text{K}$  und Widerstände im Bereich von  $3...30 \text{m}\Omega\text{cm}$  gekennzeichnet ist, konnten mit diesen Schichten sowohl n- $\text{FeSi}_{2+x}$ /p- $\text{FeSi}_{2+x}$ -Thermoliles als auch n- $\text{FeSi}_{2+x}$ /p- $\text{MnSi}_{2-x}$ -Thermopiles präpariert werden.
- Die für die Thermopile-Herstellung erforderlichen technologischen Einzelprozesse Schichtabscheidung, photolithographische Strukturierung und Temperbehandlung konnten erfolgreich zu einem Gesamtablauf zusammengefügt werden.
- Aus den Untersuchungen der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften der Piles folgt, daß an den Schenkelüberlappungsbereichen keine metallurgischen und mechanischen Unverträglichkeiten oder Defekte entstehen. Die Gesamt-Thermokraft- und Widerstandswerte der Piles ergeben sich im Rahmen des Messfehlers mit großer Genauigkeit aus den Einzelschichtwerten.
- Reine Fe-Silizid-Thermopiles zeichnen sich durch hohe Innenwiderstände aus, eine Widerstandsverringerng kann in Mn-/Fe-Silizid-Thermopiles erreicht werden. Weitere Verbesserungen können durch eine angepaßte Layout-Dimensionierung erzielt werden.
- Die Untersuchungen zur Langzeitstabilität unter erhöhten Auslagerungstemperaturen ergaben, daß die Thermopiles in einem Arbeitstemperaturbereich bis  $250^\circ\text{C}$  problemlos eingesetzt werden können. Erst oberhalb  $375^\circ\text{C}$  weisen die Stabilitätsuntersuchungen signifikante Parameterverschiebungen aus.
- Es wurde eine Technologie zur Herstellung von dotierten Verbindungstargets entwickelt, was die Schichtabscheidung wesentlich vereinfacht und deren Homogenität verbessert.
- Die Untersuchungen an der Skutteruditmodellverbindung  $\text{CoSb}_3$  haben gezeigt, daß Schichten dieses Materiales durch d.c.-Magnetronspuiten hergestellt werden können.
- Die komplexen analytischen, strukturellen und thermoanalytischen Untersuchungen haben zu einem geschlossenen Bild hinsichtlich der optimalen Beschichtungs- und

Wärmebehandlungsbedingungen, der Phasenbildungs-temperaturen sowie der thermischen Stabilität für undotierte und dorierte  $\text{CoSb}_3$ -Schichten geführt.

- Es wurde gefunden, daß dotierte  $\text{CoSb}_{3-x}$ -Schichten nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich bis etwa 300°C stabil bleiben.
- Das thermoelektrische Parameterniveau von Massivmaterial konnte in den Schichten noch nicht vollständig erreicht werden. Dies ist zum einen dadurch bedingt, daß der Einbau von Phononstreuern in den Schichten noch nicht gelungen ist und zum anderen Oberflächenstörungen die Schichteigenschaften maßgeblich beeinflussen.

## 1. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertung der Ergebnisse

Auf dem Gebiet der silizidischen Dünnschichten können im Ergebnis der Projektbearbeitung dotierte Verbindungstargets für Eisen- und Mangansilizid hergestellt werden, die interessierten Industriepartnern zu Verfügung gestellt werden können. Darüberhinaus wurden alle relevanten Schichtabscheidungs- und Wärmebehandlungsbedingungen ermittelt, deren Kenntnis für den Erhalt von effizienten Schichten notwendig ist. Nach Anpassung nutzerspezifischer Kontakt- und Leitbahntechnologien sollte es möglich sein, mit den entwickelten Materialien thermoelektrische Bauelemente, insbesondere im Sensorbereich, herzustellen.

Die Arbeiten zu den Co-Sb-Schichten haben gezeigt, daß sich Skutterudit-Schichten durch Magnetronspütern herstellen lassen. Die bei relativ niedrigen Temperaturen stattfindende Phasenbildung sowie hohe Affinität der Schichtkomponenten Co und Sb gegenüber Sauerstoff schränken die Stabilität der Schichten spürbar ein. Verbesserungen der Schichteigenschaften und eine weitere Annäherung an das Effizienzniveau des Massivmaterials erscheinen möglich, wenn es gelingt die Schichten mit geeigneten Schutzschichten zu versehen. Fortführende Arbeiten sollten auch das Problem des Einbaues von Phononenstreuern verstärkt berücksichtigen, wozu sich ein Multilayerkonzept als günstig erweisen könnte.

## 3. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Der Arbeitstand auf dem Gebiet der polykristallinen Silizidschichten kann am IFW als sehr gut eingeschätzt werden. Es sind keine anderen Gruppen bekannt, die polykristalline Silizidschichten in applikationsreifer Weise mit dem dargestellten Eigenschaftsniveau herstellen können.

Japanische und koreanische Gruppen betreiben starke Aktivitäten sowohl hinsichtlich gesinterter Silizide als auch epitaktischer Schichten. Diese Arbeiten zielen neben der Anwendung auf dem Gebiet der Thermoelektrik auch auf photovoltaische und optoelektronische Applikationen.

Bei den Skutteruditmaterialien haben die amerikanischen Gruppen, insbesondere die bei der NASA, die führende Position inne. Es werden dort segmentierte Schenkel aus unterschiedlichen Thermoelektrika hergestellt, unter denen auch Skutterudite sind. Die Schichtdarstellung wurde in jüngster Zeit auch von einer polnischen und einer französischen Gruppe aufgenommen. Dies unterstreicht die Aktualität der gewählten Materialklasse.

#### 4. Liste der Veröffentlichungen und Patente

1. G. Behr, L. Ivanenko, H. Vinzelberg, and A. Heinrich, „Crystal growth of non-stoichiometric  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> by chemical transport reaction“, Thin Solid Films **381**, 276 (2001).
2. A. Heinrich, H. Griessmann, G. Behr, L. Ivanenko, J. Schumann, and H. Vinzelberg, „Thermoelectric properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals and polycrystalline  $\beta$ -FeSi<sub>2+x</sub> thin films“, Thin Solid Films **381**, 287 (2001).
3. V. Sauchuk, A. Boulouz, S. Chakraborty, J. Schumann, and H. Vinzelberg, „Transport and structural Properties of binary skutterudite CoSb<sub>3</sub> thin films grown by dc magnetron sputtering“, Journal of Applied Physics **92**, 5319 (2002).
4. V. Sauchuk, J. Schumann, B. Schüpp, G. Behr, N. Mattern, and D. Souptel, „Formation and thermal stability of the skutterudite phase in films sputtered from Co<sub>20</sub>Sb<sub>80</sub> targets“, Journal of Alloys and Compounds **351**, 248 (2003).
5. E. Arushanov, L. Ivanenko, H. Vinzelberg, D. Eckert, G. Behr, U.K. Rößler, K.-H. Müller, C.M. Schneider, and J. Schumann, „Magnetic and electrical properties of Mn-doped p-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals“, Journal of Applied Physics **92**, 5413 (2002).
6. E. Arushanov, L. Ivanenko, D. Eckert, G. Behr, U.K. Rößler, K.-H. Müller, C.M. Schneider, and J. Schumann, „Magnetic properties of undoped and Co-doped n-type  $\beta$ -FeSi<sub>2.5</sub> single crystals“, Journal of Materials Research **17**, 2960 (2002).
7. D. Souptel, G. Behr, L. Ivanenko, H. Vinzelberg, and J. Schumann, „Floating zone growth and characterization of semiconducting Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> single crystals“, Journal of Crystal Growth, **244**, 296 (2002).
8. DE-Patentanmeldung 102 09 793.3: A. Burkov, J. Schumann, H. Vinzelberg  
“Nanokristalline Verbunde und Verfahren zu deren Herstellung sowie daraus hergestellte nichtlineare Widerstandselemente und thermoelektrische Elemente”.

## 5. Literatur

- [1] H. Böttner, A. Schubert, K.H. Schlereth, D. Eberhard, A. Gavrikov, M. Jägle, G. Kühner, C. Künzel, J. Nurnus, G. Plescher, in *Proceedings of the 6<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, Freiburg i.B.* (Fraunhofer-Institute of Physical Measurement Techniques IPM, Freiburg, 2001), p. 7.
- [2] R. Venkatasubramanian et al. in *Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Thermogenic Cooler Workshop, Fort Belvoir* (Center for Night Vision and Electro-Optics, Fort Belvoir, 1992), p. 196.
- [3] G.S. Nolas, and G.A. Slack, *American Scientist* **89**, 136 (2001).
- [4] K. Miyake, Y. Makita, Y. Maeda, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **381**, vii, 171-309 (2001).
- [5] G.A. Slack, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D..M. Rowe (CRC Press, Boca Rota, 1995), p. 407.
- [6] H. Sellinschegg, J. R. Williams, D. Sillars, and D.C. Johnson, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **545**, 53 (1999).
- [7] Y. Yamashita, T. Matsui, and K. Morii, *Journal of the Japan Institute of Metals*, **64**, 351 (2000).
- [8] J.C. Caylor, A.M. Stacy, R. Gronsky, and T. Sands, *Journal of Applied Physics*, **89**, 3508 (2001).
- [9] M. Mukaida, I. Hiyama, T. Tsunoda, and Y. Imai, *Thin Solid Films* **381**, 214 (2001).
- [10] Y. Maeda, K. Umezawa, Y. Hayashi, and K. Miyake, *Thin Solid Films* **381**, 219 (2001).
- [11] H. Tatsuoka, T. Koga, K. Matsuda, Y. Nose, Y. Souno, H. Kuwabara, P. D. Brown, and C. J. Humphreys, *Thin Solid Films* **381**, 231 (2001).
- [12] T. Yoshitake, T. Nagamoto, and K. Nagayama, *Thin Solid Films* **381**, 236 (2001).
- [13] T. Tsunoda, M. Mukaida, and Y. Imai, *Thin Solid Films* **381**, 296 (2001).
- [14] Y. Oikawa, and H. Ozaki, *Intermetallics* **10**, 391 (2002).
- [15] C.B. Vining, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D..M. Rowe (CRC Press, Boca Rota, 1995), p.277.
- [16] E. Groß, M. Riffel, and U. Stöhrer, *J. Mater. Res.*, **10**, 34 (1995).