

Dirk Maier

**Kristallbaufehler und
Metall-Halbleitergrenzflächen von
(Bi,Sb)₂(Te,Se)₃ Materialien für die
Peltierkühlung**

Diplomarbeit

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 2001 Diplomica Verlag GmbH
ISBN: 9783832450106

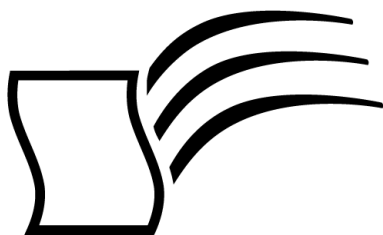
Dirk Maier

**Kristallbaufehler und Metall-Halbleitergrenzflächen von
(Bi,Sb)₂(Te,Se)₃ Materialien für die Peltierkühlung**

Dirk Maier

Kristallbaufehler und Metall- Halbleitergrenzflächen von (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃ Materialien für die Peltierkühlung

Diplomarbeit
an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Fachbereich Physik 13
Dezember 2001 Abgabe



Diplom.de

Diplomica GmbH _____
Hermannstal 119k _____
22119 Hamburg _____

Fon: 040 / 655 99 20 _____
Fax: 040 / 655 99 222 _____

agentur@diplom.de _____
www.diplom.de _____

ID 5010

Maier, Dirk: Kristallbaufehler und Metall-Halbleitergrenzflächen von $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$

Materialien für die Peltierkühlung / Dirk Maier - Hamburg: Diplomica GmbH, 2002

Zugl.: Tübingen, Universität, Diplom, 2001

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Diplomica GmbH

<http://www.diplom.de>, Hamburg 2002

Printed in Germany



Wissensquellen gewinnbringend nutzen

Qualität, Praxisrelevanz und Aktualität zeichnen unsere Studien aus. Wir bieten Ihnen im Auftrag unserer Autorinnen und Autoren Wirtschaftsstudien und wissenschaftliche Abschlussarbeiten – Dissertationen, Diplomarbeiten, Magisterarbeiten, Staatsexamensarbeiten und Studienarbeiten zum Kauf. Sie wurden an deutschen Universitäten, Fachhochschulen, Akademien oder vergleichbaren Institutionen der Europäischen Union geschrieben. Der Notendurchschnitt liegt bei 1,5.

Wettbewerbsvorteile verschaffen – Vergleichen Sie den Preis unserer Studien mit den Honoraren externer Berater. Um dieses Wissen selbst zusammenzutragen, müssten Sie viel Zeit und Geld aufbringen.

<http://www.diplom.de> bietet Ihnen unser vollständiges Lieferprogramm mit mehreren tausend Studien im Internet. Neben dem Online-Katalog und der Online-Suchmaschine für Ihre Recherche steht Ihnen auch eine Online-Bestellfunktion zur Verfügung. Inhaltliche Zusammenfassungen und Inhaltsverzeichnisse zu jeder Studie sind im Internet einsehbar.

Individueller Service – Gerne senden wir Ihnen auch unseren Papierkatalog zu. Bitte fordern Sie Ihr individuelles Exemplar bei uns an. Für Fragen, Anregungen und individuelle Anfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung. Wir freuen uns auf eine gute Zusammenarbeit.

Ihr Team der Diplomarbeiten Agentur

Diplomica GmbH _____
Hermannstal 119k _____
22119 Hamburg _____

Fon: 040 / 655 99 20 _____
Fax: 040 / 655 99 222 _____

agentur@diplom.de _____
www.diplom.de _____

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Seebeck- und Peltiereffekt.....	1
1.2	Grundlagen des Seebeck- und Peltierkoeffizient.....	2
1.2.1	Elektronischer Anteil zum Seebeck- und Peltierkoeffizient im nicht entarteten Halbleiter.....	2
1.2.2	Phononischer Anteil am Seebeck- und Peltierkoeffizient.....	4
1.2.2.1	Zusammenfassung.....	7
1.2.3	Vergleich der Theorie für nichtentarteten Halbleitern mit Bi_2Te_3	7
1.3	Aufbau eines Peltierelements.....	8
1.3.1	Wirkungsgrad von Peltierelementen.....	8
2	Bi_2Te_3	9
2.1	Einheitszelle von Bi_2Te_3	9
2.1.1	Dotierung von Bi_2Te_3	11
2.1.2	Daten von Bi_2Te_3	12
3	Grundlagen der verwendeten Geräte.....	13
3.1	REM und EDX.....	13
3.2	ESMA (Elektronenstrahl Mikrosondenanalyse).....	14
3.3	TEM.....	16
3.3.1	Wellenvektor	16
3.3.2	Anregungsfehler	16
3.4	Der Zweistrahlfall.....	17
3.4.1	Kikuchilinen.....	18
3.5	TEM-Hellfeld und Dunkelfeldabbildung.....	19
3.6	Spannungs- und Biegekontrast.....	21
3.6.1	Biegekontrast.....	21
3.6.2	Spannungskontrast.....	22
3.7	Hochauflösende TEM (HRTEM).....	23
4	Materialanalyse.....	25
4.1	Verwendete Proben.....	25
4.1.1	TEM-Probenpräparation.....	25
4.1.2	REM-Proben Präparation.....	26

4.2 REM-Analyse der Metall-Halbleiter Grenzfläche	26
4.3 Chemische Zusammensetzung von n- und p-dotiertem Bi ₂ Te ₃	29
4.3.1 Elektronenstrahl Mikrosonden -Analyse.....	29
4.3.2 ESMA - Messungen an n-dotiertem Bi ₂ (Se,Te) ₃ und p-dotiertem (Sb,Bi) ₂ Te ₃	30
4.3.3 Ergebnisse der Messungen.....	32
4.3.4 Diskussion der Messergebnisse.....	35
4.3.5 Zusammenfassung.....	37
4.4 TEM-Analyse von Bi ₂ Te ₃	38
4.4.1 Domänenstruktur	41
4.4.1.1 Mögliche Konsequenzen der Spannungsdomänen auf die thermoelektri- scher Eigenschaften.....	52
4.4.1.2 Zusammenfassung	53
4.5 Kleinwinkelkorngrenzen.....	53
4.5.1 n-dotiertes (Bi,Sb) ₂ (Te,Se) ₃	53
4.5.2 p-dotiertes (Bi,Sb) ₂ (Te,Se) ₃	61
4.5.2.1 Zusammenfassung.....	63
5 Dünnschichtherstellung.....	63
5.1 Vorbehandlung.....	64
5.1.1 Mechanische Politur.....	64
5.2 Chemische Behandlung.....	64
5.3 Aufdampf- und Sputterverfahren.....	64
5.4 Analyse der Metall-Halbleiter Grenzfläche	65
5.4.1 REM Analyse.....	65
5.4.1.1 p-dotiertes Bi ₂ Te ₃	66
5.4.1.2 n-dotiertes Bi ₂ Te ₃	68
5.4.2 SIMS Analyse.....	69
5.4.3 Zusammenfassung.....	73
6 Zusammenfassung.....	75
7 Anhang	79
7.1 Messprotokoll Elektronenstrahl Mikrosonde.....	79
7.1.1 n-dotiertes Bi ₂ Te ₃	79
7.1.2 p-dotiertes Bi ₂ Te ₃	84

7.2 Corel Photopaint 8 Scripts.....	85
7.3 JCPDS Auszug.....	111
7.4 Verwendete Mikroskope und deren Daten.....	111
8 Danksagung.....	124

1 Einleitung

1.1 Seebeck- und Peltiereffekt

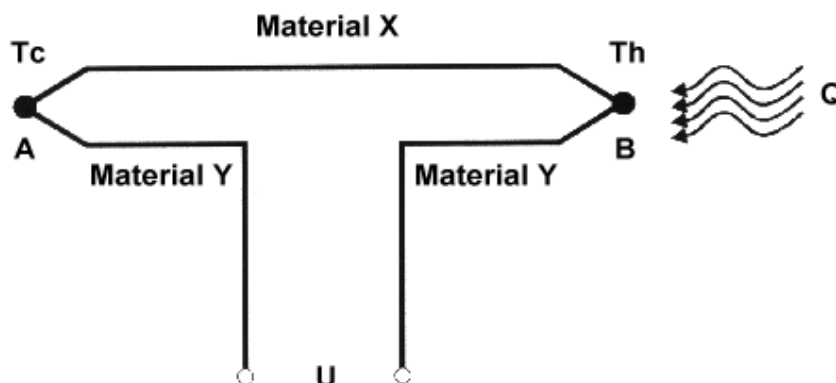


Abbildung 1.1 : Seebeckeffekt

Der Aufbau besteht aus zwei verschiedenen Materialien, die in Kontakt gebracht werden (siehe Abb 1.1). Beim Seebeckeffekt wird durch Erwärmung der einen Kontaktstelle von Material X mit Material Y eine elektrische Spannung U erzeugt. Angenommen sei daher ein offener Schaltkreis, also $\vec{J}=0$ und $\vec{E}=S \vec{\nabla} T$, wobei S der Materialabhängige Seebeckkoeffizient ist, dann gilt

$$\phi = \int_0^A E_Y dx + \int_A^B E_X dx + \int_B^0 E_Y dx = \int_A^B S_X \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_B^A S_Y \frac{\partial T}{\partial x} dx = \int_{T_h}^{T_c} (S_X - S_Y) dT \quad (1.1)$$

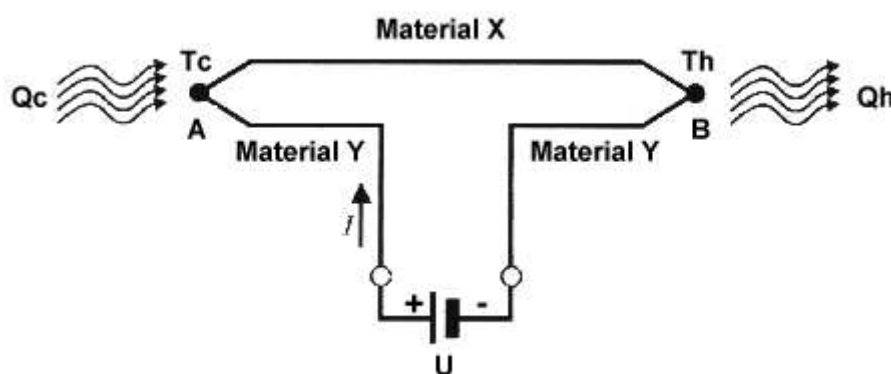


Abbildung 1.2 : Peltiereffekt

Beim Peltiereffekt wird, umgekehrt zum Seebeckeffekt eine elektrische Spannung an den Aufbau angelegt. Die transportierte Energie pro Zeiteinheit ist $P = \Pi_{xy} \cdot I$ mit $\Pi_{xy} = T \cdot S_{xy}$. Da nun auf Grund der Unterschiedlichen Peltierkoeffizienten der Materialien X und Y sich ein verschiedener Wärmestrom ergibt erhält man Unstetigkeitsstellen an den Kontaktstellen A und B, an denen somit Energie von aussen aufgenommen oder abgegeben werden muss.

$$\dot{Q} = (\Pi_x - \Pi_y) I \quad (1.2)$$

1.2 Grundlagen des Seebeck- und Peltierkoeffizient

Beim Seebeck- und Peltiereffekt handelt es sich um Nichtgleichgewichtszustände, für deren Beschreibung die linearisierte Boltzmann'sche Transporttheorie herangezogen wird. Diese beschreibt die Änderung der Verteilungsfunktion der Elektronenzustände im Zeitverlauf von t nach $t+dt$ durch 3 Prozesse :

- Ladungsträger wandern mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}(\mathbf{k})$.
- Unter der Wirkung äusserer Felder besetzen die Ladungsträger, die zur Zeit t Zustände $(\mathbf{k}-d\mathbf{k}/dt)dt$ innehatten die Zustände \mathbf{k}
- Durch Streuprozesse werden Ladungsträger aus anderen Zuständen \mathbf{k}' in einen betrachteten Zustand \mathbf{k} gebracht oder aus diesem Zustand in andere Zustände \mathbf{k}' überführt.

[Weißmantel].

Die Thompson Beziehung

$$S = \frac{\Pi}{T} \quad (1.3)$$

die im folgenden verwendet wird gilt nur für skalare Peltier-/Seebeckkoeffizienten. Da diese Koeffizienten im Fall von anisotropen Kristallen Tensoren sind, muss diese Beziehung geändert werden. Dann gilt

$$T S_{ij} = \Pi_{ji} \quad (1.4)$$

d.h. die transponierten Komponenten müssen zueinander in Beziehung gesetzt werden.

Im folgenden wird die Theorie des Seebeck- und Peltierkoeffizienten im nichtentarteten Halbleiter, wie Silizium oder Germanium beschrieben. Hierzu wurden von Geballe und Hull Experimente durchgeführt [Geballe] und die Ergebnisse durch Herring theoretisch beschrieben [Herring] worden. Diese Beschreibung wird in den folgenden zwei Kapiteln zitiert. Die Nummerierung der entsprechenden Gleichungen in [Herring] sind in eckigen Klammern angegeben.

1.2.1 Elektronischer Anteil zum Seebeck- und Peltierkoeffizient im nicht entarteten Halbleiter

Für einen nicht entarteten Halbleiter ergibt sich der elektronische Anteil zu

$$e \Pi_e = E_F - E_b - \Delta E_T \quad [2] (1.5)$$

wobei E_F die Fermi-Energie, E_b die Leitungsbandkantenenergie oder

Valenzbandkantenenergie (je nach dem wo die Ladungsträger fließen) und ΔE_T die mittlere transportierte Energie der Ladungsträger relativ zur jeweiligen Bandkante ist. Mit der Ladungsträgerdichte

$$n = 2 N_v \left(\frac{2 \pi m^* k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(\frac{-(E_F - E_b)}{kT} \right)} \quad (1.6)$$

wobei m^* die effektive Masse und N_v ein statistischer Gewichtungsfaktor, der von der Bandstruktur abhängt, ist, ergibt sich

$$\frac{|E_F - E_b|}{kT} = \ln \left[2 N_v \frac{(2 \pi m^* k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} \right] \quad [3] (1.7)$$

Gleichung (1.5) mit Gleichung (1.7) kombiniert ergibt den Seebeckkoeffizient zu

$$Q_e(n, T) = \mp 86.2 \left[\ln \frac{4.7 \cdot 10^{15}}{n} + \frac{3}{2} \ln \frac{m^*}{m} + \frac{\Delta E_T}{kT} + \frac{3}{2} \ln T \right] \quad [4] (1.8)$$

Der Seebeckkoeffizient hängt also somit von der Ladungsträgerdichte, sowie der Temperatur ab. Nun muss noch ΔE_T bestimmt werden. Die Änderung $f^{(1)}$ der Verteilungsfunktion der Elektronenzustände $f(\mathbf{K}, \mathbf{x})$ durch ein elektrisches Feld im Rahmen der Störungstheorie 1. Ordnung und einer Relaxationszeit τ_e , die für die Streuung der Ladungsträger verantwortlich ist, ergibt sich

$$f^{(1)} \propto \tau_e \vec{E} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f^{(0)} \propto \tau_e \vec{E} \vec{v}_{\vec{k}} f^{(0)} \quad [5] (1.9)$$

Für einen kubischen Kristall zum Beispiel erhält man dann

$$\Delta E_T = \frac{\langle (E - E_b) v^2 \tau_e \rangle}{\langle v^2 \tau_e \rangle} \quad [6] (1.10)$$

Die eckigen Klammern beudeuten die Mittelung über $f^{(0)}$.

Für den wichtigen Fall, in dem $\tau_e \propto |E - E_b|^r$ für jede Richtung der Ladungsträger ist, konnte Herring zeigen, dass mit Gleichung (1.10)

$$\left| \frac{\Delta E_T}{kT} \right| = \frac{5}{2} + r \quad [7] (1.11)$$

Beispiele für r sind Streuung an langwelligen Phononen mit $r = -1/2$ und Streuung an ionisierten Störstellen (Cornell-Weißkopf Streuung) mit $r = 3/2$.

In Abbildung 1.3 ist der elektronische Anteil des Seebeckkoeffizienten Q_e mit der gestrichelten Linie aufgetragen.

1.2.2 Phononischer Anteil am Seebeck- und Peltierkoeffizient

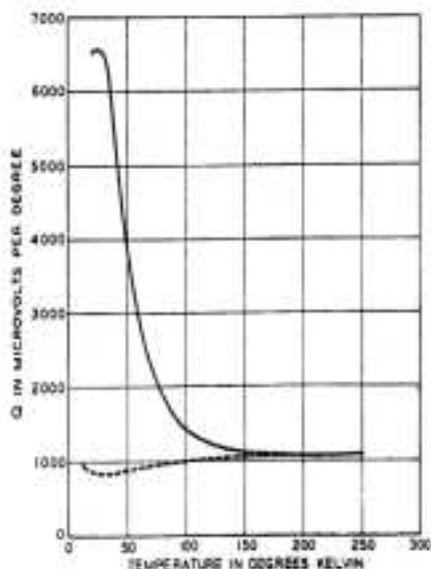


Abbildung 1.3 : berechneter elektronischer Seebeckkoeffizient (gestrichelte Linie) sowie experimentell bestimmter von Germanium

[Herring] für eine Ladungsträgerkonzentration von $1,5 \cdot 10^{14}$ Überschussakzeptoren und einem m^*/m von 0,6 betrug. Der gerechnete Seebeckkoeffizient weicht stark von dem experimentell bestimmten bei tiefen Temperaturen ab.

Da nun der berechnete von dem gemessenen Seebeckkoeffizient bei tiefen Temperaturen stark abweicht (siehe Abb. 1.3), muss ein zweiter Mechanismus des Energietransportes herangezogen werden, nämlich Energietransport durch Phononen (Phonon-drag). Der gesamte Seebeckkoeffizient ergibt sich dann durch Addition des phononischen Anteils und des elektronischen Anteils zu

$$S_{ges} = S_e + S_p \quad (1.12)$$

Der Phononische Anteil des Peltierkoeffizienten wird in Abb. 1.4 schematisch verdeutlicht. Von den Ladungsträgern wird ein Impulsanteil f_α an das Phononensystem übergeben (dargestellt durch den Wasserhahn). Zuerst werden die Moden mit kleinem q aufgefüllt (oberer Behälter). Diese verlieren ihren Impuls durch Grenzflächenstreuung (oberer Behälter, linkes Loch) und durch Phononen-Phononen Streuung an Moden mit höheren q (oberer Behälter, rechtes Loch). Diese Moden verlieren weiter Impuls durch Umklapp-Streuung, Dotieratomstreuung und Oberflächenstreuung (unterer Behälter, rechtes Loch).

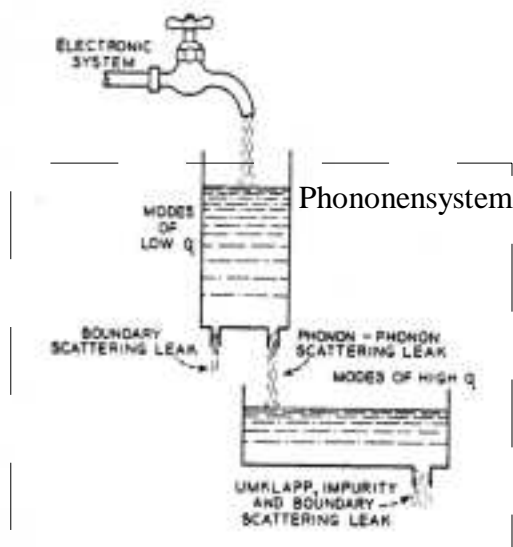


Abbildung 1.4 : Schematische Darstellung des phononischen Anteils [Herring]